PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 23. 1. Dezember 1916. 17. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 24 am 30. November 1916.

INHALT:

Originalmitteilungen:

V. Kutter, Die Anwendung von Wirbelringen zur Bestimmung von Oberflächenspannungen. S. 573.

A. van den Broek, Eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten. S. 579.

W. Schottky, Bemerkung zu den Gesetzen von Kossel und Glocker über Absorption und Emission von Röntgenstrahlung. S. 581.

F. v. Hauer, Stoßionisierung der Gase durch Wärmebewegung. S. 583.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

M. v. Smoluchowski, Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. (Schluß.) S. 585.

Besprechungen:

A. Ångström, A study of the radiation of the atmosphere based upon observations of the nocturnal radiation during expeditions to Algeria and to California. S. 599.

W. Hort, Die Differentialgleichungen des Ingenieurs. S. 600.

Personalien. S. 600.

Angebote. S. 600.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Anwendung von Wirbelringen zur Bestimmung von Oberflächenspannungen.

Von Viktor Kutter.

1. Dynamische Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

Unter den wenigen dynamischen Bestimmungsmethoden der Oberflächenspannung, die den zahlreichen statischen gegenüberstehen, kann man diejenigen, welche die Schwingungen eines Flüssigkeitstropfens als Funktion der Oberflächenspannung benutzen und aus der Schwingungsdauer die gesuchte Oberflächenenergie ableiten, als eine Gruppe zusammenfassen[1]). Je nach den Mitteln, die Schwingungsdauer zu bestimmen, kann man hierbei grundsätzlich drei verschiedene Methoden unterscheiden, nämlich die der fallenden Tropfen von Ph. Lenard[2]) und seiner Schule, die Methode der liegenden Tropfen von P. G. Gundry[3]) und schließlich die von K. Boedeker[4]) auf Veranlassung von H. Th. Simon ausgearbeitete Methode der schwebenden Tropfen, welche gewisse Schwierigkeiten und Fehlerquellen der beiden anderen zu vermeiden sucht. Da die von Rayleigh[5]) und Webb[6]) für die Beziehung zwischen der Schwingungsdauer T und der Oberflächenspannung α theoretisch abgeleitete Formel vollkommen kugelförmige Tropfen voraussetzt, die lediglich infolge der Oberflächenspannung unter Vermeidung aller anderen Kräfte Schwingungen ausführen, so muß notwendigerweise bei der letztgenannten Methode die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung die günstigste sein, denn beim liegenden Tropfen ist infolge der Abflachung eine wesentliche Abweichung von der Kugelform die natürliche Folge, und bei den fallenden Tropfen sind, wie später noch näher gezeigt werden soll, infolge der Tropfenbildung Strömungen und Wirbelungen im Innern vorhanden, die hydrodynamisch nicht ohne Einfluß sind, beides Fehlerquellen, die bei Tropfen, welche in einer andern Flüssigkeit gleicher Dichte schweben, völlig vermieden sind. Es eröffnet sich infolgedessen von selbst die Frage, in welcher Beziehung die Anwendung der Wirbelringe zu den obigen Methoden stehe, wie sie sich zu den theoretischen Ableitungen verhält, und welches die charakteristischen Eigenschaften der Wirbelringmethode sind. Die Antwort hierauf kann kurz und einfach folgendermaßen umschrieben werden:

Die Wirbelringmethode benutzt fallende Tropfen, schließt sich also an die Untersuchungen von Ph. Lenard an und sucht mit Hilfe der Wirbelringe an Stelle der komplizierteren optischen Reflexmethode die Schwingungsdauer der Tropfen zu bestimmen und hierbei die hauptsächlichsten hydrodynamischen Fehlerquellen zu vermeiden; sie kann sowohl als selbständige Arbeitsweise, wie auch als Ergänzung der Lenardschen Methode wertvolle Dienste tun, und soll daher im folgenden beschrieben und an Hand der Zeichnungen ausführlicher erläutert werden.

Die Grunderscheinung, von der wir aus-

1) Eine andere dynam. Methode ist z. B. die Kapillarwellenmethode von L. Grunmach, Ann. d. Phys. 3, 560, 1900 u. 9, 1261, 1902.

2) Ph. Lenard, Wied. Ann. 30, 209, 1887; Ph. Lenard, Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. math.-naturwiss. Klasse, 18. Abh. 1910; O. Jahnke, Diss. Heidelberg, 1909; R. Hiss, Diss. Heidelberg, 1913; K. Ebeling, Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. math.-nat. Klasse 9. Abh. 1915.

3) P. G. Gundry, Ann. d. Phys. 14, 560, 1904.

4) K. Boedeker, Inaug.-Diss. Göttingen 1914; K. Boedeker, Ann. d. Phys. 46, 503, 1915. [Auszug aus der Diss.]

5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 29, 71, 1879.

6) S. Webb, Mess. of Math. 9, 177, 1879.

gehen, beruht auf dem auch von J. J. Thomson beobachteten und beschriebenen Vorgange, wonach Tropfen, welche aus geringer Höhe in eine Flüssigkeit fallen, sich daselbst in Wirbelringe umwandeln[1]), die je nach der Schwingungsphase des auffallenden Tropfens mehr oder weniger tief in das Flüssigkeitsinnere eindringen[2]). Läßt man eine größere Anzahl von Tropfen gleichzeitig nebeneinander in die Flüssigkeit einfallen, derartig, daß die auf dem Flüssigkeitsspiegel nebeneinander befindlichen Tropfen die zeitlich aufeinanderfolgenden Schwingungsphasen eines solchen Tropfens bilden, dann stellen, wie die Fig. 1 zeigt, die Einfalltiefen der zugehörigen Wirbelringe eine Schwingungskurve dar, und es ist daher die Einfalltiefe selbst eine einfache und eindeutige Funktion der Phase des schwingenden Tropfens. In dieser inneren Verkettung der Erscheinungen liegt also die

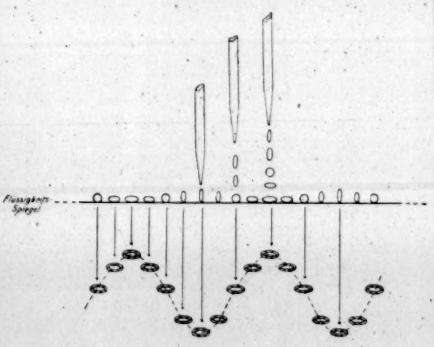

Fig. 1.

Anwendung der Wirbelringe zur Bestimmung von Oberflächenspannungen begründet.

Es ist aus der Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich, wie man mit Hilfe der Wirbelringe diejenigen Fallhöhen bestimmen kann, für welche der Tropfen in gleicher Phase auf den Flüssigkeitsspiegel auftrifft, das sind also die Fallhöhen, deren Differenz jeweils einer Tropfenschwingung entspricht; wenn man dann noch aus den Fallhöhen die jeweiligen Fallzeiten ableitet, so ergibt sich die Schwingungsdauer T des Tropfens hieraus von selbst. Aus der Periode T berechnet sich schließlich die Oberflächenspannung α nach der Formel von Rayleigh und Webb:

$$T = \sqrt{\frac{3\pi}{n(n-1)(n+2)} \times \frac{p}{g \cdot \alpha}}$$

wo p das Tropfengewicht, g die Gravitationskonstante und n ein Parameter ist, der von der Schwingungsform abhängt und für die Schwingungen kleiner Tropfen, wie wir sie verwenden, den Wert 2 hat. Somit sind also nur die beiden Größen p und T experimentell zu bestimmen und wir können daher dazu übergehen, zu zeigen, wie dies geschieht und welche Schwierigkeiten dabei zu umgehen sind.

2. Versuchsanordnung.

Die Tropfröhre hat die Form eines Scheidetrichters, dessen Kugel zum Ablesen der Flüssig-

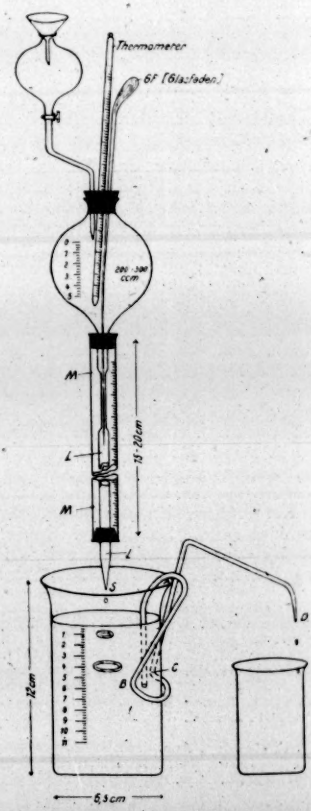

Fig. 2.

1) J. J. Thomson u. Newall, Proc. Roy. Soc. **39**, 417, 1885; u. J. Trowbridge, Phil. Mag. **3**, 290, 1877.
2) V. Kutter, diese Zeitschr. **17**, 424, 1916.

keitshöhe mit einer kleinen Skala versehen ist, während die Trichterröhre, wie es Fig. 2 zeigt, über mehrere Zentimeter hin zu einer Kapillare verengert ist, und schließlich in die feine Spitze S endigt, aus der die Tropfen austreten. Über dem Ausflußrohr L ist eine weitere graduierte Röhre M befestigt, welche in einem Stativ vertikal verschiebbar ist, so daß man auf diese Weise die gesamte Tropfröhre in beliebigen Höhen einstellen kann. In die zur Kapillare verengerte Stelle reicht ein Glasfaden Gf, auf dessen Herstellung große Sorgfalt zu verwenden ist, weil durch Verschiebungen dieses Fadens in der Kapillare jede beliebige Tropfgeschwindigkeit ermöglicht werden soll, zugleich aber auch die Tropfenzahl pro Zeiteinheit für jede Stellung konstant gehalten werden muß.

Die Indikatorflüssigkeit, in welche die Tropfen einfallen, besitzt ein etwas größeres spez. Gewicht als diese, befindet sich in einem graduierten Becherglas mittlerer Größe und wird durch einen Heber von der in Fig. 2 gegebenen Form auf gleichmäßiger Höhe gehalten. Dieser Heber ruht auf den drei Punkten A, B und C und stellt sich infolgedessen selbsttätig immer auf dieselbe Flüssigkeitshöhe des Becherglases ein, wodurch die Handhabung naturgemäß vereinfacht wird.

Die eigentliche Messung besteht nun darin, der Reihe nach diejenigen Fallhöhen zu bestimmen, für welche die Einfalltiefe der Wirbelringe jeweils das Maximum erreicht, und diese Reihe beginnt mit der Fallhöhe Null, wenn man diese auf den unteren Tropfenrand bezieht. Die Einstellung auf diesen Nullpunkt ist nicht immer ganz einfach, und es scheint nicht überflüssig, auf die Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind, näher einzugehen. Zunächst stellt man auf eine mäßige und konstante Tropfenzahl ein, sagen wir z. B. 35 Tropfen pro Minute, und geht alsdann mit dem Tropfapparat immer tiefer, bis der untere Tropfenrand im Augenblick des Abreißens gerade den Flüssigkeitsspiegel berührt. Dieser Punkt läßt sich dadurch feststellen, daß man den Tropfen und sein Spiegelbild in der Flüssigkeitsoberfläche zugleich beobachtet und die Einschränkung innehält, daß die vorher bestimmte Tropfenzahl unverändert und die Einfalltiefe der Wirbelringe ein Maximum sein muß. Geht man zu tief, so berührt der Tropfen schon vor Erreichung seiner vollen Größe den Flüssigkeitsspiegel und die Tropfenzahl pro Zeiteinheit nimmt zu, und befindet man sich über dem Nullpunkt, so ist die Einfalltiefe geringer als das Maximum, woraus sich also eine genaue Bestimmung ergäbe, wenn die Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Becherglas wirklich als konstant angesehen werden könnte. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, wenn man bedenkt, daß hier Schwankungen von 0,15 mm bereits einer halben Periode der Tropfenschwingung entsprechen können, und daß die Anwendung eines Hebers immer gewisse Schwankungen der Flüssigkeitshöhe bedingt, die durch Kapillaritätskräfte und die Oberflächenspannung, also gerade durch die Objekte unserer Untersuchung, hervorgerufen werden. Damit nämlich aus der Öffnung D des Hebers, Fig. 2, ein Tropfen austrete, genügt es nicht, daß der Flüssigkeitsspiegel sich auf genau gleicher Höhe mit der Öffnung D befindet, vielmehr ist zur Tropfenbildung und Überwindung der damit verbundenen Oberflächenspannung ein kleiner hydrostatischer Überdruck nötig, wodurch das Niveau im Becherglas um ein geringes gehoben wird. Erst wenn diese Höhe erreicht ist, beginnt die Tropfenbildung, wobei sich eine gewisse Flüssigkeitsmenge in Bewegung setzt und dann infolge der Trägheit über das Ziel hinausgehend, gleich mehrere Tropfen bildet, so daß das Niveau im Becherglas etwas unter die Normalhöhe herabsinkt. Es ist demnach der Spiegel andauernden Schwankungen um die Normalhöhe unterworfen, und erst wenn es gelingt, diese auf ein unschädliches Mindestmaß einzuschränken, ist es möglich, den Nullpunkt der Fallhöhe genau festzulegen und so die Grundlagen für genaue Messungen zu schaffen.

Dieses Ziel wird auf folgende einfache Weise erreicht. Ein schmales und sehr spitz zugeschnittenes Stückchen von gehärtetem Filterpapier von der Form wie in Fig. 3 angegeben, wird derart über den Ausfluß des Hebers ge-

Fig. 3.

legt, daß entsprechend der Fig. 4 die feine Spitze G sich etwas unterhalb der Öffnung D befindet. Das Papier kann infolge seiner Saugwirkung eine größere oder kleinere Flüssigkeitsmenge aufnehmen und wirkt so wie ein Kon-

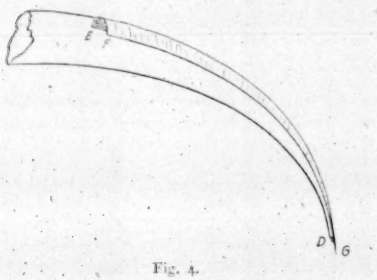

Fig. 4.

densator ausgleichend, und an der feinen Papierspitze bilden sich viel kleinere Tröpfchen als vorher an der Glasöffnung, so daß in der Tat der Flüssigkeitsspiegel jetzt nahezu als konstant angesehen werden kann. Nunmehr ist es möglich, die maximalen Einfalltiefen zu bestimmen, aus den Fallhöhen die zugehörigen Fallzeiten und aus diesen endlich die Schwingungsdauer T zu berechnen. Jedoch ist hierbei darauf zu achten, daß die Tropfgeschwindigkeit sich innerhalb mäßiger Grenzen hält, weil durch den einfallenden Tropfen die Oberfläche der Indikatorflüssigkeit in schwache Vibrationen versetzt wird, deren Ausschwingen erst abgewartet werden muß, bevor der nächste Tropfen folgen kann. Es sind aber auch noch andere Gründe vorhanden, die uns diese Einschränkung auferlegen, und zwar ist es vor allem die Änderung des Tropfengewichts mit der Ausflußgeschwindigkeit. Über die Abhängigkeit der Tropfengröße von der Ausflußgeschwindigkeit liegen namentlich ältere, zum Teil recht systematische Untersuchungen vor[1]). Danach wächst das Tropfengewicht unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmender Ausflußgeschwindigkeit; oder aber, wie auch die folgende Tabelle zeigt, je kleiner das Zeitintervall Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen ist, desto größer wird das Tropfengewicht p und dementsprechend auch die daraus berechnete Oberflächenspannung α[2]). Die folgenden Zahlen gelten für Wassertropfen der Temperatur 16,8°.

Tabelle I.

Δt sec	p Gramm	T sec	α beob.	α berechnet aus $\alpha = \frac{0{,}12 \times p}{T^2}$ für $T = 0{,}05225$
3,0501	0,01652	0,05220	7,280	
2,1537	0,01645			7,25
1,7685	0,01668			7,35
1,5320	0,01660	0,05214	7,330	
1,1400	0,01670			7,36
0,9033	0,01681	0,05225	7,382	
0,7884	0,01675			7,38
0,3847	0,01697			7,47
0,2530	0,01721			7,58
0,1932	0,01755			7,73
0,1698	0,01782			7,85

Zu sämtlichen Wägungen wurden je 100 Tropfen verwendet, die in einem Wägegläschen, wie sie zu chemischen Analysen üblich sind, aufgefangen wurden; um jeden Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, wurde das Gläschen dabei ein bißchen geneigt gehalten, so daß die Tropfen auf die schiefe Wandung auffielen.

Aus der Zunahme des Tropfengewichts mit wachsender Ausflußgeschwindigkeit ergibt sich nun aber, daß der bekannte Satz, wonach für ein und dasselbe Ausflußrohr die Tropfengewichte der Oberflächenspannung proportional sind, nur für gleiche Ausflußgeschwindigkeiten gelten kann, und es erhebt sich dann sofort die Frage, ob diese Geschwindigkeit auf gleiche Gewichte, gleiche Volumina oder die gleiche Tropfenzahl der verschiedenen Flüssigkeiten bezogen werden soll. Auf alle Fälle gilt der Satz selbst für eine sehr langsame Tropfenfolge nur annäherungsweise. Wie die Tabelle zeigt, wird die Oberflächenspannung α um so größer gefunden, je rascher die Tropfenbildung stattgefunden hat, eine Erscheinung, die wahrscheinlich mit den hydrodynamischen Vorgängen zusammenhängt, die durch die Strömungen und Wirbelungen im Innern des Tropfens bei seiner Bildung hervorgerufen werden, und sich unter anderem auch darin zeigen, daß sehr rasch entstandene Tropfen nicht mehr unmittelbar in die Indikatorflüssigkeit hineinfallen, sondern über die Oberfläche wie über eine starre Glasplatte dahinrollen und erst später in der Flüssigkeit versinken[1]). Es ist deswegen unerläßlich, nicht nur für eine langsame, sondern auch möglichst gleichmäßige Tropfenbildung Sorge zu tragen; aus diesem Grunde ist über unserer Tropfröhre nach Fig. 2 noch ein zweiter kleinerer Trichter angeordnet, mit dessen Hilfe die Flüssigkeits-

1) Hagen, Berlin. Akad. 1845, S. 78; Guthrie, On Drops. Proc. Roy. Soc. 8. 444. 1864; Duclaux, Ann. Chim. 13, S. 98 u. 21, 386, 1870.

2) Ph. Lenard scheint in seiner ersten Abhandlung 1886 dieses Anwachsen von α lediglich als eine Änderung mit der Zeit zu betrachten, doch ist die besprochene Erscheinung aus der dort mitgeteilten Tabelle III deutlich zu erkennen; vgl. Wied. Ann. 30, S. 231—35.

1) Vgl. V. Kutter, diese Zeitschr. 17, 428 u. 429, 1916.

höhe im Haupttrichter konstant gehalten wird, so daß die Tropfenbildung immer unter gleichem Druck vor sich geht.

Erst wenn alle diese Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, erhält man Resultate, die unter sich und mit den Ergebnissen anderer Methoden hinreichende Übereinstimmung zeigen, wie sich aus der folgenden Tabelle II ersehen läßt.

Tabelle II.

	Lösung	Gew. Prozente	t^0	α	Indikatorflüssigkeit
(1)	H_2O		14,9	7,441	$SbCl_3+HCl$
			17,0	7,375	„
			16,5	7,420	„
			15,0	7,440	„
(2)	$NaOH$	5,19	17,3	7,723	„
		12,79	18,0	8,012	„
		16,38	16,2	8,311	„
(3)	HCl	6,5	16,9	7,342	Sb_2S_3+NaOH
		11,3	18,1	7,273	„
(4)	$NaCl$	3,15	18,3	7,565	$SbCl_3+HCl$
		6,302	16,0	7,775	„
		12,604	16,2	7,875	„

3. Die Indikatorflüssigkeit.

Um die Wirbelringe farbloser Flüssigkeiten im Wasser des Becherglases sichtbar zu machen, verwenden wir gewisse Stoffe, die mit den einfallenden Tropfen derartige chemische Reaktionen eingehen, daß Niederschläge entstehen, die sich im Überschuß wieder leicht auflösen. Solcher Reaktionen gibt es natürlich viele und es handelt sich nur darum, für unsere Zwecke die passendsten herauszugreifen. So ist Antimonchlorid, $SbCl_3$, eine vorzügliche Reagens für Wasser und die wässerigen Lösungen vieler Neutralsalze. Die Antimonsalze reagieren bekanntlich mit dem Wasser unter Bildung eines dicken, schwerlöslichen Niederschlages von basischem Salz, des Antimonoxychlorids, $SbOCl$, das in Chlorwasserstoffsäure wieder leicht in Lösung geht. Die Gleichung dieser Vorgänge lautet:

$$SbCl_3+H_2O \rightleftarrows 2HCl+SbOCl.$$

Je nachdem die Konzentration des H_2O oder des HCl überwiegt, geht die Reaktion nach der einen oder andern Richtung vor sich. Es bildet sich infolgedessen an der Berührungsfläche zwischen Wirbelring und Indikatorflüssigkeit dieser Niederschlag, so daß die wirbelnde Flüssigkeit des Ringes sich mit einer leichtbeweglichen, dünnen, elastischen Hülle umgibt, die die heftigen Wirbelbewegungen mitmacht und, so einen für das Auge leicht faßlichen Beweis dafür bildet, daß ein Wirbel während seines Fortschreitens in der Flüssigkeit immer aus denselben Teilchen besteht.

Die vorige Gleichung gilt auch für die Lösungen vieler Neutralsalze, wo alsdann nicht die gelöste Substanz, sondern das Lösungswasser mit der Indikatorflüssigkeit reagiert; doch ist es trotzdem vorteilhaft, bisweilen einen anderen Indikator zu wählen. Da das Antimonoxychlorid in Säuren löslich ist, kann es natürlich nicht zur Untersuchung dieser verwendet werden; hierfür eignet sich besser das Antimonsulfid. Dieser orangefarbene Niederschlag, Sb_2S_3, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung eines Antimonsalzes und ist in Kalilauge zu antimonigsaurem und sulfantimonigsaurem Kalium löslich, aus welcher Lösung durch Säuren wieder Sb_2S_3 ausgefällt wird, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$Sb_2S_3+4KOH=SbO_2K+SbS_3K_3+2H_2O$$
$$SbO_2K+SbS_3K_3+4HCl=Sb_2S_3+4KCl+2H_2O.$$

So wie für die Säuren kann man auch für viele gefärbte und farblose Salzlösungen einen besonderen Indikator auswählen, der mit dem untersuchten Körper geeignete chemische Reaktionen eingeht, wie z. B. die Eisensalze mit dem Natriumphosphat, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist. Beim Einträufeln einer Ferrisalzlösung in diesen Indikator bilden sich gelblichweise Wirbelringe aus Ferriphosphat, das in Salzsäure wieder leicht in Lösung geht, und es finden dabei folgende Reaktionen statt:

$$FeCl_3+Na_3PO_4=3NaCl_3+FePO_4$$
$$FePO_4+3HCl=H_3PO_4+FeCl_3.$$

Wie man sieht, sind es also die Reaktionen der qualitativen analytischen Chemie, die hier eine neue Verwendung finden, und da uns infolgedessen das ganze umfangreiche Gebiet der qualitativen Analyse zur Verfügung steht, so ergibt sich daraus eine ganz außerordentliche Mannigfaltigkeit und Wahlfreiheit bei der Anwendung der Wirbelringe, wie die umstehende Zusammenstellung einiger charakteristischer solcher chemischer Vorgänge zur Genüge erweist. Diese Zusammenstellung könnte noch beliebig erweitert werden, so daß also das Anwendungsgebiet der Wirbelringe ein recht ausgedehntes wird. Hierbei kommt es auf die genaue Konzentration oder die Temperatur der Indikatorflüssigkeit gar nicht an; es ist nur nötig, daß das spez. Gewicht derselben etwas größer ist als das der einfallenden Tropfen, damit die Wirbelringe nicht auf den Boden sinken, sondern nur bis zu einer gewissen Tiefe einfallen und dann wieder langsam emporsteigen.

Diese Vereinfachung ist deswegen gestattet, weil es nur darauf ankommt, die relative Einfalltiefe der Wirbelringe zu ermitteln, und das einzige, wofür wir Sorge tragen müssen, ist die

Lösung	Indikator (wässerige Lösung)	Wirbelring (charakterist. Eigenschaften)	Grenzzonenreaktion
$KMnO_4$	$FeSO_4 + H_2SO_4$	violette Flüssigkeit: $KMnO_4$	$10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4$
$Hg(NO_3)_2$ oder $HgCl_2$	$K\mathcal{J}$	roter Niederschlag: $Hg\mathcal{J}_2$, Quecksilberjodid, im überschüss. $K\mathcal{J}$ löslich zu einem komplexen Salz $Hg\mathcal{J}_4K_2$	$Hg(NO_3)_2 + 2\,K\mathcal{J} = 2\,KNO_3 + Hg\mathcal{J}_2$ $Hg\mathcal{J}_2 + 2\,K\mathcal{J} = Hg\mathcal{J}_4K_2$ (Quecksilberjodidjodkalium).
$Bi(NO_3)_3$	$K\mathcal{J}$	orangegelber Niederschlag: $Bi\mathcal{J}_3$ im überschüss. $K\mathcal{J}$ löslich als komplexes Salz $Bi\mathcal{J}_4K$	$Bi(NO_3)_2 + 3\,K\mathcal{J} = 3\,KNO_3 + Bi\mathcal{J}_3$ $Bi\mathcal{J}_3 + K\mathcal{J} = Bi\mathcal{J}_4K$
Wasser u. wässerige Lösung	$SbCl_3$ in HCl verdünnt	weißer Niederschlag: $SbOCl$, Antimonylchlorid, in HCl löslich	$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2\,HCl$
$Pb(NO_3)_2$	$NaOH$	weißer Niederschlag: $Pb(OH)_2$, Bleihydroxyd, im überschüss. $NaOH$ löslich zu Plumbit	$Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH = 2\,NaNO_3 + Pb(OH)_2$ $Pb(OH)_2 + 2\,NaOH = PbNa_2O_2 + 2\,H_2O$
HCl u. andere Säuren	Sb_2S_3 in $NaOH$	orangefarbener Niederschlag: Sb_2S_3, im Übersch. löslich	$Sb_2S_3 + 4\,KOH = SbO_3K + SbS_3K_3 + 2\,H_2O$ $SbO_2K + SbS_3K_3 + 4\,HCl = Sb_2S_3 + 4\,KCl + 2\,H_2O$
$FeCl_3$	$Na_2S_2O_3$	violette Flüssigkeit, die bald farblos wird	$2\,FeCl_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaCl + 2\,FeCl_2 + Na_2S_4O_6$ tetrathionsaures Natron
	$NH_4CNS + Na_2SO_4$	blutrote Flüssigkeit: $Fe(CNS)_3$ bildet mit Na_2SO_4 ein farbloses komplexes Salz	$FeCl_3 + 3\,NH_4CNS = 3\,NH_4Cl + Fe(CNS)_3$ $Fe(CNS)_3 + 3\,Na_2SO_4 = 3\,NaCNS + Na_3Fe(SO_4)_3$
	$NaC_2H_3O_2 + HCl$	blutrote Flüssigkeit: $Fe(C_2H_3O_2)_3$ durch HCl entfärbt	$FeCl_3 + 3\,Na(C_2H_3O_2) = 3\,NaCl + Fe(C_2H_3O_2)_3$ $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3\,HCl = FeCl_3 + 3\,C_2H_4O_2$
	$Na_3PO_4 + HCl$	gelblich-weißer Niederschlag: $FePO_4$, Ferriphosphat, in HCl löslich	$FeCl_3 + Na_3PO_4 = 3\,NaCl + FePO_4$ $FePO_4 + 3\,HCl = FeCl_3 + H_3PO_4$
$AgNO_3$	$Na_2S_2O_3$	weißer Niederschlag: $Ag_2S_2O_3$, Silberthiosulfat, gelbbraun u. schwarz werdend, im Übersch. löslich	$2\,AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$ $Ag_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S$ $Ag_2S_2O_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = Ag_2(S_2O_3)_3 \cdot Na_4$
$Pb(C_2H_3O_2)_2$		weißer Niederschlag: PbS_2O_3, im Übersch. von $Na_2S_2O_3$ löslich	$Pb(C_2H_3O_2) + Na_2S_2O_3 = 2\,NaC_2H_3O_2 + PbS_2O_3$
$FeCl_2$	KCN	hellbrauner Niederschlag: $Fe(CN)_2$ löslich im Übersch. von KCN	$FeCl_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Fe(CN)_2$ $Fe(CN)_2 + 4\,KCN = K_4Fe(CN)_6$
$Co(NO_3)_2$		schmutzigrosa Niederschlag: $Co(CN)_2$ im Übersch. löslich als kompl. Salz $K_4Co(CN)_6$	$Co(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Co(CN)_2$ $Co(CN)_2 + 2\,KCN = K_2Co(CN)_4$ grünbraune $K_2Co(CN)_4 + 2\,KCN = K_4Co(CN)_6$ Flüssigkeit
$Ni(NO_3)_2$		apfelgrüner Niederschlag: $Ni(CN)_2$ löslich im Übersch. zu komplexem Salz $K_2Ni(CN)_4$	$Ni(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Ni(CN)_2$ $Ni(CN)_2 + 2\,KCN = K_2Ni(CN)_4$
$CuSO_4$	KCN	gelbbrauner Niederschlag: $Cu(CN)_2$ wird weiß: $Cu_2(CN)_2$ und löst sich im Übersch. des KCN	$CuSO_4 + 2\,KCN = K_2SO_4 + Cu(CN)_2$ $2\,Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2$ $Cu_2(CN)_2 + 2\,KCN = [Cu_2(CN)_4] \cdot K_2$
	$As_2O_3 + NaOH$	gelblichgrüner Niederschlag: AsO_3HCu löslich zu komplexem Salz AsO_3NaCu	$2\,CuSO_4 + As_2O_3 + 4\,NaOH = 2\,Na_2SO_4 + H_2O + 2\,AsO_3HCu$ blaue Flüssigkeit $AsO_3HCu + NaOH = H_2O + AsO_3NaCu$
	NH_3	blauer Niederschlag von basischem Salz: $(CuOH)_2SO_4$, lösl. im Übersch., dunkelblau zu $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3$	$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + (CuOH)_2SO_4$ $(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,NH_3 = 2\,H_2O + 2\,(CuSO_4 \cdot 4\,NH_3)$
$MnCl_2$	$Na_2PO_4 + HCl$	weißer Niederschlag: $Mn_3(PO_4)_2$ löslich in HCl	$3\,MnCl_2 + 2\,Na_3PO_4 = 6\,NaCl + Mn_3(PO_4)_2$ $Mn_3(PO_4)_2 + 6\,HCl = 3\,MnCl_2 + 2\,H_3PO_4$
$Ni(NO_3)_2$	$Na_3PO_4 + HCl$	apfelgrüner Niederschlag: $Ni_3(PO_4)_2$, in Säuren löslich	$3\,Ni(NO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 = 6\,NaNO_3 + Ni_3(PO_4)_2$ $Ni_3(PO_4)_2 + 6\,HCl = 3\,NiCl_2 + 2\,H_3PO_4$
$Co(NO_3)_2$	$Na_3PO_4 + HCl$	rotbrauner Niederschlag: $Co_3(PO_4)_2$ in Säuren löslich	$3\,Co(NO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 = 6\,NaNO_3 + Co_3(PO_4)_2$ $Co_3(PO_4)_2 + 6\,HCl = 3\,CoCl_2 + 2\,H_3PO_4$

Gleichmäßigkeit der Indikatorflüssigkeit und die Reinheit ihrer Oberfläche während der Dauer der Untersuchung. Daß namentlich der letztere Umstand nicht zu vernachlässigen ist, läßt sich leicht zeigen. Stellt man entsprechend der Fig. 2 die Fallhöhe der Tropfen auf ein Maximum der Einfalltiefe ein, das beispielsweise 10 cm betrage, und übergießt jetzt die Flüssigkeit im Becherglas mit einer winzigen Schicht Äther, so verringert sich die Einfalltiefe plötzlich auf beinahe 3 cm, um nach dem Verdunsten des Äthers wieder auf den früheren Wert emporzusteigen. Bedeckt man alsdann, nach dem Verdunsten allen Äthers, die Oberfläche mit einer Spur Benzol, so sinkt die Einfalltiefe auf ca. 4 cm und behält diesen Wert, bis das Benzol wieder entfernt ist. Wenn es, wie bei Demonstrationszwecken nicht auf absolute Genauigkeit, sondern nur auf Annäherungswerte ankommt, kann dieser Versuch dazu dienen, um den Unterschied in der Oberflächenspannung verschiedener Substanzen in einfacher Weise vorzuführen. Es verhalten sich alsdann die Oberflächenspannungen der Spiegelschichten der Indikatorflüssigkeit angenähert wie die zugehörigen Einfalltiefen.

Sind hierbei a_1, a_2, a_3 der Reihe nach die Oberflächenspannungen von Wasser, Äther und Benzol, so wird also in unserem Falle

$$a_1 : a_2 : a_3 = 10 : 3 : 4{,}0$$

und ist $a_1 = 7{,}5$ gegeben, so lassen sich die übrigen Werte hieraus berechnen; und es wird alsdann:

$$a_2 = \frac{7{,}5 \times 3}{10} = 2{,}25 \text{ u. } a_3 = \frac{7{,}5 \times 4{,}0}{10} = 3{,}00,$$

während die genaueren Werte für Äther $a_2 = 1{,}88$ und für Benzol $a_3 = 2{,}88$ ergeben müßten.

Da ganz Entsprechendes auch für die Minima der Einfalltiefen gilt, so ergibt sich daraus die praktische Regel, als Indikatorflüssigkeit immer eine solche mit möglichst großer Oberflächenspannung zu benutzen; wir werden somit ganz von selbst auf das Wasser und die wässerigen Lösungen hingewiesen, die in der Tat auch bei allen bisherigen Messungen die Rolle der Indikatorflüssigkeit spielten, in welche die zu untersuchenden Tropfen einfielen.

(Eingegangen 23. Oktober 1916.)

Eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten.

Von A. van den Broek.

Daß die Atomgewichte am Anfang des periodischen Systems nur in erster Annäherung eine Zwillingsreihe bilden, kann, nach Auffindung des Metaneons vom Atomgewichte 22 neben dem gewöhnlichen Neon vom Atomgewichte 20, nur noch auf das Vorhandensein mehrerer Atomarten für jedes Element zurückgeführt werden. Bei den radioaktiven Elementen kennen wir Isotopen nicht nur als Glieder mehrerer Zerfallsreihen, sondern ebenfalls in jeder Reihe da, wo neben α-Strahlung auch β-Strahlung auftritt. Daß von *Ni* an die einfache Zwillingsreihe nicht mehr zu erkennen ist, könnte sehr wohl auf Zusammenwirken beider Arten von Isotopie zurückzuführen sein.

So kommen umgekehrte Zwillinge, wo die ganzen Vierfachen an ungeraden Ordnungszahlen, die $(4n + 3)$ Werte an den vorgehenden geraden liegen, noch vielfach vor (so *Se-Br*, *Sn-Sb* usw.). Berücksichtigt man auch die neben diesen umgekehrten Zwillingen liegenden Atomgewichte, so fällt auf, daß die neben den ganzen Vierfachen liegenden ebenfalls (natürlich immer in erster Annäherung) ganze Vierfache sind, die neben den $(4n + 3)$ Werten liegenden ebenfalls $(4n + 3)$ Werte. Man kann also von Doppelzwillingen sprechen, wobei statt z. B. 3, 4, 7, 8, — also zwei Zwillingen — kommt 3, 7, 8, 12, ein Doppelzwilling. Berücksichtigt man weiter die Stellung dieser Doppelzwillinge im periodischen System, so fällt auf:

1. Daß sie in Paaren auftreten, nach oben gegebenem Schema 3, 7, 8, 12, 15, 19, 20, 24, acht nebeneinander gelegene Elemente also ein Doppelzwillingspaar bilden.

2. Daß die Zwischenräume zwischen diesen Doppelzwillingspaaren ebenfalls 8 Elemente enthalten, so daß die Verteilung vollkommen regelmäßig ist.

Tabelle I.

Atomgewichte				Ordnungsz.
63,57	65,37	69,9	**72,5**	29—32
74,96	**79,2**	**79,92**	82,92	33—36
102,9	**106,7**	**107,88**	**112,40**	45—48
114,8	**118,7**	**120,2**	127,5	49—52
—	**150,4**	**152,0**	157,3	61—64
159,2	**162,5**	**163,5**	**167,7**	65—68
193,1	**195,1**	197,2	**200,6**	77—80
204,4	**207,20**	**208,0**	—	81—84

Zur Erklärung dieser Doppelzwillinge mögen folgende Tatsachen der Radioaktivitätsforschung entnommen werden.

Die Gesamtladung der Atomkerne ist gleich den Ordnungszahlen. Diese Atomkerne enthalten jedoch neben α-Teilchen (und eventuell andere massale Teilchen) auch β-Teilchen (Kernelektronen). Wird ein α-Teilchen ausgestoßen, so wird dadurch Gesamtladung und Ordnungszahl um 2 Einheiten erniedrigt; wird dagegen ein

Tabelle V.

Eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten.

				1 *H*	2 *He*	3 *Li*	4 *Be*	5 *B*	6 *C*	7 *N*	8 *O*	9 *F*	10 *Ne*	11 *Na*	12 *Mg*
				1,008	4,00	6,94	9,1	11,0	12,00	14,01	16,00	19,0	20,2	23,00	24,32
				(3)		7		11		15		19		23	
					4		8		12		16		20		24
13 *Al*	14 *Si*	15 *P*	16 *S*	17 *Cl*	18 *Ar*	19 *K*	20 *Ca*	21 *Sc*	22 *Ti*	23 *V*	24 *Cr*	25 *Mn*	26 *Fe*	27 *Co*	28 *Ni*
27,1	28,3	31,04	32,06	35,46	39,88	39,10	40,07	44,1	48,1	51,0	52,0	54,93	55,84	58,97	58,68
27		31		**35**; 39	**39**; 43			47		51		55		59	
	28		32		36; 40	**40**	40; **44**		48		52		56		60
29 *Cu*	30 *Zn*	31 *Ga*	32 *Ge*	33 *As*	34 *Se*	35 *Br*	36 *Kr*	37 *Rb*	38 *Sr*	39 *Y*	40 *Zr*	41 *Nb*	42 *Mo*	43 —	44 *Ru*
63,57	65,37	69,9	72,5	74,96	79,2	79,92	82,92	85,45	87,63	88,7	90,6	93,5	96,0	—	101,7
63; 67	**67**	67; 71		**75**; 79	**79**	79; 83		87		91		95		99	
	64; 68	**68**	68; **72**		76; 80	**80**	80; **84**		88		92		96		100
45 *Rh*	46 *Pd*	47 *Ag*	48 *Cd*	49 *In*	50 *Sn*	51 *Sb*	52 *Te*	53 *I*	54 *X*	55 *Cs*	56 *Ba*	57 *La*	58 *Ce*	59 *Pr*	60 *Nd*
102,9	106,7	107,88	112,40	114,8	118,7	120,2	127,5	126,92	130,2	132,81	137; 37	139,0	140,25	140,6	144,3
103; 107	**107**	107; 111		**115**; 119	**119**	119; 123	**127**	127; 131		135		139		143	
	104; 108	**108**	108; **112**		116; 120	**120**	120; 124	**128**	128; **132**		136		140		144
						127	128								
61 —	62 *Sa*	63 *Eu*	64 *Gd*	65 *Tb*	66 *Da*	67 *Ho*	68 *Er*	69 *Tu*	70 *Yb*	71 *Lu*	72 —	73 *Ta*	74 *W*	75 —	76 *Os*
—	150,4	152,0	157,3	159,2	162,5	163,5	167,7	168,5	173,5	175,0	—	181,5	184,0	—	190,9
147; 151	**151**	151; 155		**159**; 163	**163**	163; 167		**171**; 175	**175**	175; 179		183		187	
	148; 152	**152**	152; **156**		160; 164	**164**	164; **168**		172; 176	**176**	176; **180**		184		188
77 *Ir*	78 *Pt*	79 *Au*	80 *Hg*	81 *Tl*	82 *Pb*	83 *Bi*	84 —	85 —	86 —	87 —		88 *Ra*	89 *Ac*	90 *Th*	
193,1	195,2	197,2	200,6	204,0	207,20	208,0	—	—	222,0	—		226,0	(227,0)	232,15	
191; 195	**195**	195; 199		**203**; 207	**207**; 212	207; 211	215	—	219	—		223	227	227	
	192; 196	**196**	196; **200**	204	204; 208	**208**	208; 212	—	220	—		224; 228	228	228; **232**	
				208	212	212	**216**								

Kernelektron ausgestoßen, so werden beide um eine Einheit erhöht. Aber auch ohne Zerfall muß ein Unterschied von drei α-Teilchen (also 6 Ordnungszahlen) bei einem gleichzeitigen Unterschied von 2 Kernelektronen (also 2 Ordnungszahlen in entgegengesetzter Richtung) zu einem Gesamtunterschied von 4 Ordnungszahlen und 12 Atomgewichtseinheiten führen.

Während also die einfache Zwillingsreihe nur Unterschiede von α-Teilchen zuläßt, muß dem Doppelzwilling folgendes Schema zugrunde liegen.

Tabelle II.

3; 7	7	7; 11	—
—	4; 8	8	8; 12

Daß dabei gerade die Annäherung an die Atomgewichte nach dem Schema 3, 7, 8, 12 herauskommt, ist teilweise zu erklären nach der von Fajans aufgestellten Lebensdauer-Atomgewichts-Regel, weist andererseits auf Langlebigkeit der β-Strahler. Übrigens können, die Richtigkeit dieser Erklärung der Doppelzwillinge vorausgesetzt, diese nicht die einzigen Stellen mit β-Strahlern sein, und auch nicht ohne weitere Berücksichtigung der Atomgewichtsdifferenzen festgelegt werden. So mögen folgende Stellen noch besonders behandelt werden.

Von *Cl* bis *Ca* folgt die Existenz eines Doppelzwillings aus den fast gleichen Atomgewichten des *Ar* und des *Ca*, sowie aus der beobachteten β-Strahlung des *K* und aus dem Sprung in der Atomgewichtsreihe um 4 Einheiten.

Von *In* bis *Te* finden wir als Schema statt 3, 7, 8, 12 die Modifikation 3, 7, 8, 16, 15 —; es kann also wohl nur folgendes Zerfall- (oder Differenz-)Schema angenommen worden.

Tabelle III.

3; 7	7	7; 11; 15	15	15; 19	—	
—	4; 8	8	8; 12; 16	16	16; 20	

Von *Tu* bis (72) zwischen *Lu* und *Ta* muß den Atomgewichten nach ebenfalls ein Doppelzwilling vorhanden sein. Allerdings ist hier die Stellung der Elemente noch nicht absolut sicher.

Von *Tl* bis *Bi* finden wir jedenfalls den umgekehrten Zwilling 207—208 und aus der Thoriumreihe für das nächstfolgende Element sowohl 212 als 216 (die letzten Atomarten: 208 in (84) und 204 in (82) und, wohl aus komplexem Zerfall, in (81) sind allerdings radioaktiv nicht bekannt). Weiter kommt zwar nach Fajans dem *Ac* das Atomgewicht 227, dem *Ac C* 211 zu; die korrespondierenden Glieder der Aktiniumreihe gehören aber denselben Ordnungszahlen zu als den der Thoriumreihe, nicht den vorgehenden, jedoch mit dem Unterschiede, daß beim *Ac C* die Hauptreihe beim komplexen Zerfall schon an ungerader Ordnungszahl (83), die der Thoriumreihe jedoch bei (84) abzweigt. Der Zusammenhang kann also sehr wohl folgender sein.

Tabelle IV.

3; 7	7; 11	7; 11	15	—	19
—	4; 8; 12	8; 12	8; 12; 16	—	20

Die ganze Zwillingsreihe wird dann, wie Tabelle V zeigt.

Zusammenfassung. Es wurde versucht, aus Regelmäßigkeiten in der Atomgewichtsreihe eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten statt der Elemente abzuleiten.

De Bildt (Ndl.), 18. Okt. 1916.

(Eingegangen 25. Oktober 1916.)

Bemerkung zu den Gesetzen von Kossel und Glocker über Absorption und Emission von Röntgenstrahlung.

Von W. Schottky.

W. Kossel hat aus den bisherigen Messungen über die Absorption von Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von ihrer Wellenlänge folgende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet[1]): Geht man von größeren zu kleineren Wellenlängen über, so schnellt der Absorptionskoeffizient bei einem bestimmten Wert λ_0, der „Erregungsgrenze", sprunghaft in die Höhe; der Bereich $\Delta\nu$, in dem der Sprung stattfindet, ist klein gegen die Frequenz ν_0 der Erregungsgrenze. Wird die Wellenlänge der auffallenden Strahlung noch weiter verkleinert, so nimmt die Absorption wieder ab gemäß einem Gesetz

$$\alpha = a \cdot \lambda^b, \qquad (1)$$

wobei die Konstante b für die verschiedenen untersuchten Elemente etwa zwischen 2,5 und 2,9 variiert. Derselbe Vorgang kann sich für andere Erregungsgrenzen λ_1 usw. wiederholen; die Konstante b scheint dabei ziemlich unverändert zu bleiben.

Andererseits hat kürzlich R. Glocker[2]) die Ergebnisse der Messungen über die Emission von *K*-Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der erregenden Röntgenstrahlung zu

1) Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 898—909; ebenda, S. 953—963; desgl. 1916, S. 339—359.
2) Diese Zeitschr. 17, 488—490, 1916.

einem Gesetze zusammengefaßt, welches die Form hat:

$$k = C \cdot \lambda^4 \quad (C \text{ eine Konstante}). \qquad (2)$$

Der Emissionskoeffizient k bezieht sich hierbei auf die gesamte emittierte Sekundärstrahlung, welche noch verschiedene Frequenzen enthalten kann; alle diese Frequenzen sind bekanntlich niedriger als die Frequenz der erregenden Strahlung. Auch das Glockersche Gesetz gilt natürlich erst von der Erregungsgrenze λ_0 an; bei größeren Wellenlängen der auffallenden Strahlung wird überhaupt keine Sekundärstrahlung der betrachteten Gattung emittiert.

Da das vorerwähnte Kosselsche Gesetz sich auch in erster Linie auf Beobachtungen im Gebiete der K-Strahlung bezieht und da wenigstens einige Elemente in den Diskussionen der beiden Verfasser gemeinsam auftreten, wird es erlaubt sein, die beiden Gesetze miteinander zu vergleichen. Danach wäre die „Ausbeute" $\varkappa$ an Sekundärstrahlung, d. h. die von einer Schicht emittierte Sekundärstrahlungsintensität, dividiert durch die in der Schicht absorbierte Primärintensität,

$$\varkappa = \frac{k}{C},$$

von der Wellenlänge der auffallenden Strahlung in folgender Weise abhängig:

$$\varkappa = Q' \lambda^{4-b} \quad (Q \text{ eine andere Konstante}).$$

Nun ist nach den obigen Angaben $b = 2{,}5$ bis $2{,}9$, also $4 - b = 1{,}1$ bis $1{,}5$; in erster Annäherung 1.

Also ist

$$\varkappa \sim \frac{1}{\nu}, \qquad (3)$$

d. h. die Ausbeute an charakteristischer Sekundärstrahlung ist oberhalb der Erregungsgrenze umgekehrt proportional der Frequenz der auffallenden Strahlung.

So schwierig es nun sein wird, für die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit der Absorption und Emission an sich eine vollständige Erklärung zu finden — das Schwanken des Faktors b für verschiedene Elemente und das verhältnismäßig geringe Material, aus dem der Glockersche Exponent 4 bestimmt ist, lassen ja die Möglichkeit offen, daß es sich nur um Annäherungsdarstellungen handelt —, so einfach und plausibel erscheint der Zusammenhang der beiden Gesetze (1) und (2), der in erster Annäherung durch Gl. (3) wiedergegeben wird.

Dieses Resultat entspricht nämlich ganz den Beobachtungen von E. Warburg[1]) bei photochemischen Prozessen und läßt sich leicht deuten unter Zuhilfenahme einer neuerdings besonders von Einstein wieder zu Ehren gebrachten Version der Quantentheorie, nach der auch die Absorption der Strahlung in Quanten stattfindet, und zwar in Quanten $h\nu$, die genau der Wellenlänge der auffallenden Strahlung ν entsprechen.

Das ist die eine Annahme, die gemacht werden muß. Das Weitere ergibt sich dann aus den bekannten Vorstellungen über den Mechanismus der Absorption und Sekundärstrahlenemission ziemlich von selbst. Danach besteht der Erfolg einer Absorption von Strahlung oberhalb der K-Erregungsgrenze immer darin, daß ein Elektron aus dem Innern (dem „innersten Ring") ganz nach außen gebracht wird. In dem Atomrest finden dann jene Umlagerungen von Elektronen statt, die zur Emission der Sekundärstrahlung führen; und wenn, wie anzunehmen, der Zustand des Atomrestes nach Abtrennung eines Elektrons aus dem innersten Ring immer derselbe ist, gleichgültig, welches Quantum $h\nu$ ($\nu > \nu_t$) absorbiert wurde, so folgt daraus, daß die emittierte Strahlungsintensität nur von der Zahl der aufgespaltenen Atome abhängt, also der Zahl der absorbierten Strahlungsquanten proportional ist. Diese Zahl ist bei gegebener Größe der absorbierten Energie der Größe der Elementarquanten, also der Frequenz ν, umgekehrt proportional; es folgt das Gesetz:

$$\varkappa \sim \frac{1}{\nu}.$$

Einige Vorbehalte müssen bei dieser naheliegenden Überlegung freilich noch gemacht werden. Zunächst vermag ich die experimentellen Unterlagen der von den Herren Kossel und Glocker abgeleiteten Gesetze nicht genügend zu beurteilen, um behaupten zu können, daß das Gesetz (3) mit den beobachteten Tatsachen in aller Strenge vereinbar wäre. Sollten die Abweichungen von diesem Gesetz reell sein, so würde man zunächst annehmen müssen, daß der Zustand des Atomrestes nach Aufnahme eines Quantums $h\nu$ und damit verbundener Abspaltung eines Elektrons doch etwas von der Frequenz der absorbierten Strahlung abhängig ist; dementsprechend würde man nach einer Variation in der Zusammensetzung und Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung bei veränderter Primärfrequenz innerhalb ein und desselben Erregungsgebietes zu suchen haben. Die Existenz eines solchen Effekts ist allerdings wohl nicht gerade wahrscheinlich.

Eine andere noch ungeklärte Frage ist die, in welcher Form bei Frequenzen $\nu > \nu_0$ die Energiedifferenz $h\nu - h\nu_0$ zwischen der absorbierten Energie und der geleisteten Abspaltungs-

1) Berl. Ber. 1916, S. 314–329.

arbeit in Erscheinung tritt. Hier wären Beobachtungen über Zahl und Geschwindigkeit der oberhalb der K-Erregungsgrenze durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen zur Diskussion mit heranzuziehen.

Steglitz, den 29. Oktober 1916.

(Eingegangen 30. Oktober 1916.)

Stoßionisierung der Gase durch Wärmebewegung.

Von F. v. Hauer.

Verschiedene Experimentaluntersuchungen haben gezeigt, daß in einem Gase (oder Dampfe), das sich in einem abgeschlossenen Gefäß befindet, stets noch eine Ionisierung bestehen bleibt, die einer Erzeugung von (der Größenordnung nach) 10 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde[1]) entspricht. Diese Ionisierung wird nach Ausschaltung der durch radioaktive Verunreinigungen des Gases gebildeten Ionisierung im allgemeinen zurückgeführt auf radioaktive Strahlung der Gefäßwände, durchdringende Strahlung und Ionisierung durch die Stöße der Wärmebewegung; hierzu kommt noch eine möglicherweise stattfindende Dissoziation der Atome in Ionen, ähnlich wie wir sie im festen, metallischen Zustande annehmen. Die Frage, inwieweit diese Ursachen auch tatsächlich wirksam sind, und ob sie hinreichen, um die genannte Restionisierung der Gase zu erklären, kann derzeit wohl noch nicht als gelöst betrachtet werden.

Der eine dieser Umstände, die Ionisierung durch die Wärmebewegung der Gasmolekel, ist einer einfachen theoretischen Behandlung zugänglich. Langevin und Rey[2]) berechnen die Anzahl der Molekelzusammenstöße im cm³ eines Gases, bei denen die Komponente der Relativgeschwindigkeit in der zentralen Stoßrichtung (Richtung einer Geraden durch die Zentren der beiden zusammenstoßenden Molekel) größer als eine beliebig zu bestimmende Größe v ist, zu

$$I' = \nu e^{-\frac{hmv^2}{2}},$$

wo ν = Zahl aller Zusammenstöße im cm³/sec

m = Masse des Molekels

$$h = \frac{3}{4\alpha T}.$$

Will man I' etwa 10 erhalten, so muß man $\frac{mv^2}{2}$ von der Größenordnung der zur Stoßionisierung notwendigen Enefgie nehmen.

Da dieser Ausdruck für I' aber stark mit der Temperatur zunimmt, die Restionisierung jedoch nicht, ziehen die beiden Autoren den Schluß, daß die Zusammenstöße der Wärmebewegung nicht die Ursache der Restionisierung seien, und meinen, daß dieses Resultat unabhängig von ihren Annahmen über den Stoß gelte.

Wolfke[1]) hat aber gezeigt, daß diese Temperaturabhängigkeit durch die Wahl anderer Bedingungen bei der Bestimmung der wirksamen, d. h. ionisierenden Stöße verschwindet. Er nimmt an, das Losreißen eines Elektrons aus dem Atomverbande erfolge nicht durch den Stoß in radialer Richtung, sondern durch den in tangentialer Richtung, und es wirke jeder Zusammenstoß ionisierend, bei dem nicht die radiale Komponente der Geschwindigkeit so groß wird, daß das Elektron, statt aus dem Verbande gerissen zu werden, gegen das Atominnere gedrängt wird. Es wird demnach verlangt, daß die Komponente der Relativgeschwindigkeit in der radialen Richtung unter einer bestimmten Größe v ist. Er erhält dann gerade die Stöße als wirksam, die bei Langevin und Rey unwirksam waren, also ist ihre Anzahl

$$I'_v = \nu\left(1 - e^{-\frac{hmv^2}{2}}\right),$$

in welchem Ausdruck v passend gewählt wird. Der Exponent der e-Potenz muß sehr klein sein. In dieser Form ist der Ausdruck ebenfalls von der Temperatur abhängig und zwar, da ν verkehrt proportional zu $\sqrt{T}$ und der Klammerausdruck nach einer Reihenentwicklung, die beim zweiten Glied abgebrochen werden kann, verkehrt proportional zu T, im ganzen also proportional zu $T^{-3/2}$.

Wolfke führt nun in die Formel die Konstante der inneren Reibung ein und erhält so Werte von zwei bis sechs Ionen pro cm³ und Sekunde für Temperaturen von 400 bis 250° abs.

Kingdon[2]) führt den Gedanken von Wolfke, der Stoß in der tangentialen Richtung reiße das Elektron los, weiter, indem er die Zahl der Zusammenstöße berechnet, die mit einer tangentialen Relativgeschwindigkeit größer als u und einer radialen kleiner als v erfolgen, und erhält diese Anzahl zu

1) Der geringste Wert ist wohl der von Bergwitz (Beiträge zur Kenntnis der γ-Strahlung des Erdkörpers, Elster-Geitel-Festschrift S. 585, (1915) in 400 m Tiefe gefundene von 0,8 Ionen im cm³ sec.

2) P. Langevin u. J. Rey, Sur les chocs exceptionnels des molecules gazeuzes. Le Radium 10, 142, 1913.

1) M. Wolfke, Sur l'ionisation spontanée de gaz en vase clos. Le Radium 10, 265, 1913.

2) K. H. Kingdon, Some experiments on residual ionization, Philosophical Magazine Vol. 32, 180, 396, 1916.

$$N = n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} e^{-\frac{hm u^2}{2}} \left(1 - e^{-\frac{hm v^2}{2}}\right)$$

n = Anzahl der Molekel im cm³,
σ = Radius der Wirkungssphäre.

In diesem Ausdruck werden nun für u und v Werte eingesetzt, die mit den Experimenten verträglich erscheinen. Während bei Langevin und Rey die für $\frac{mv^2}{2}$ eingesetzte Größe von der Größenordnung der zur Ionisierung eines Molekels notwendigen Energie ist, ist bei den Formeln von Wolfke und Kingdon kein derartiger Zusammenhang; es müßten vielmehr nach der Annahme von Wolfke die Teilchen, welche die zur Stoßionisierung (nach den experimentellen Daten) notwendige Energie haben, gerade hierzu ungünstig sein; denn je rascher ein Molekel, desto größer auch seine Geschwindigkeitskomponente in der zentralen Stoßrichtung, also desto geringer die Wahrscheinlichkeit, daß sie unterhalb einer bestimmten Grenze liegt. Der experimentelle Befund zeigt, daß die lebendige Kraft eines Teilchens, damit es durch Stoß ionisieren kann, über — nicht unter — einer bestimmten Grenze sein muß, womit mir die Annahme von Wolfke in Widerspruch zu sein scheint.

Die Frage: kann ein Teil der in einem geschlossenen, gaserfüllten Gefäß bleibenden Ionisierung durch die Stöße der in Wärmebewegung befindlichen Molekel erklärt werden, halte ich demnach durch die obigen Auseinandersetzungen noch nicht für erledigt. Im folgenden soll daher eine Beantwortung gesucht werden, ohne mehr oder minder willkürliche Annahmen für die Auswahl der Molekelstöße zu machen.

Wir gehen hierbei aus von der Tatsache, daß ein Ion, das eine bestimmte Potentialdifferenz durchlaufen, also einen bekannten Zuwachs an lebendiger Kraft erhalten hat, imstande ist durch Stoß zu ionisieren. Da dieser Zuwachs an lebendiger Kraft groß gegen die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung ist (Größenordnung 10^{-11} gegen $6{,}10^{-14}$), können wir die lebendige Kraft eines solchen ionisierenden Teilchens einfach aus der durchlaufenen Potentialdifferenz zahlenmäßig berechnen. Wir wollen sie im folgendem mit $\alpha\Theta$ bezeichnen, wo $\alpha = 2{,}02 \cdot 10^{-16}$ ist, und fragen uns nun, wieviele Zusammenstöße in einem Gase pro cm³ und Sekunde erfolgen, bei denen ein Molekel eine lebendige Kraft größer als $\alpha\Theta$ hat. Ob tatsächlich jeder derartige Zusammenstoß ionisierend wirkt, wissen wir nicht. Wir begnügen uns, um weitere Annahmen über den Stoß zu vermeiden, die Gesamtzahl dieser Stöße, also damit eine obere Grenze für die Zahl der erzeugten Ionen, zu suchen. Wenn ein Molekel mit der lebendigen Kraft zwischen $\alpha\tau$ und $\alpha(\tau + d\tau)$ in der Sekunde ν_τ Zusammenstöße macht und die Anzahl solcher Molekel im cm³ N_τ ist, so haben wir also ein Integral auszuführen von der Gestalt

$$I = \int N_\tau \nu_\tau \, d\tau.$$

Statt ν_τ können wir setzen $\frac{c}{\lambda}$; dabei bedeutet c die Geschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge, und zwar ist der Mittelwert hier gedacht über Molekel von der Geschwindigkeit c während langer Zeit. N_τ ist nach dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gleich

$$N_\tau = 3\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\left(\frac{1}{T}\right)^{3/2} N e^{-\frac{3}{2}\frac{\tau}{T}} \sqrt{\tau};$$

N = Zahl der Molekel im cm³, also wird

$$I = 3\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\left(\frac{1}{T}\right)^{3/2} N \int \frac{c}{\lambda} e^{-\frac{3\tau}{2T}} \cdot \sqrt{\tau}\, d\tau.$$

Setzen wir noch für c den sich aus der Gleichung $\frac{mc^2}{2} = \alpha\tau$ ergebenden Wert ein, so wird nach Zusammenziehen des Zahlenfaktors das Integral gleich

$$I = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{\frac{2\alpha T}{m}} N \int \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{3\tau}{2T}} \cdot \frac{3\tau}{2T} d\left(\frac{3\tau}{2T}\right).$$

Der Faktor vor dem Integral ist aber nichts anderes als die mittlere Geschwindigkeit c (nicht zu verwechseln mit $\sqrt{c^2}$). Die Größe λ ist dabei noch Funktion von τ; wir können sie aber nach dem Mittelwertsatze herausheben und erhalten dann

$$I = \frac{c}{\lambda_M} N \int e^{-\frac{3\tau}{2T}} \frac{3\tau}{2T} d\left(\frac{3\tau}{2T}\right).$$

Entsprechend obiger Angabe ist λ_M dieselbe Größe, die in der Gastheorie als $\lambda_{Maxwell}$ bezeichnet wird, wovon wir uns auch überzeugen können, indem wir unser Integral zwischen den Grenzen von 0 und ∞ ausführen. Dann erhalten wir die Zahl aller Zusammenstöße pro cm³ und Sekunde zu

$$\nu = \frac{cN}{\lambda_M} \int_0^\infty e^{-x} x\, dx = \frac{Nc}{\lambda_M},$$

(da

$$\int e^{-x} x\, dx = (1 + x) e^{-x}$$

eine Formel, die bekanntlich die Beziehung zwischen ν und $\lambda_{Maxwell}$ darstellt.

Um die Zahl der Zusammenstöße, bei denen ein Molekel eine lebendige Kraft größer als $\alpha\Theta$ hat, zu finden, müssen wir das Integral zwischen den Grenzen $^3/_2\frac{\Theta}{T}$ bis ∞ erstrecken und erhalten so die gesuchte Anzahl gleich

$$\Gamma = \bar{c} N \int_{^3/_2\Theta/T}^{\infty} \frac{1}{\lambda} e^{-x} x dx .$$

Wenn wir jetzt λ wieder vor das Integral herausheben wollen, haben wir natürlich wegen der geänderten Grenzen einen andern Mittelwert zu setzen. Ziehen wir aber in Betracht, daß nach dem schon anfangs Gesagten die Geschwindigkeit der ionisierenden Molekel groß sein muß gegen die mittlere Geschwindigkeit, so können wir jedenfalls mit genügender Annäherung für die freie Weglänge den Wert setzen, den wir für ein Molekel mit der Geschwindigkeit c in einem Gase aus sonst ruhenden Molekeln bestehend finden; dieser Wert ist bekanntlich $\lambda_R = \sqrt{2}\,\lambda_{Maxwell.}$ und unabhängig von c. Also haben wir schließlich

$$\Gamma = \frac{Nc}{\sqrt{2}\,\lambda_M} \int_{^3/_2\Theta/T}^{\infty} e^{-x} x dx = \frac{\nu}{\sqrt{2}} (1 + {}^3/_2\Theta/T) e^{-{}^3/_2\Theta/T}$$

Man sieht, wie wenig der Mittelwert von λ von den Grenzen des Integrals abhängt, so daß die Integration übrigens ohne gar zu großen Fehler über beliebige Grenzen erstreckt werden darf.

In dem Ausdrucke für Γ haben wir nun die gesuchte obere Grenze für die Zahl der durch die Wärmebewegung pro cm³ und Sekunde erzeugten Ionen gefunden, oder wenn wir annehmen wollen, daß jedes Molekel, das die zur Ionisierung notwendige Energie besitzt, beim Stoß auch tatsächlich ionisiert, diese Zahl selbst. Da bei Zimmertemperatur ν von der Größenordnung 10^{20} ist, $^3/_2\frac{\Theta}{T}$ aber von der Größenordnung 10^3, so sehen wir, daß in diesem Falle keine derartige Ionisierung bestehen kann.

Wenn V die Ionisierungsspannung in Volt ist, so ist

$$\alpha\Theta = \frac{V}{300} e ,$$

wo $e = 4{,}67 \cdot 10^{-10}$.

Setzen wir für Wasserstoff $\lambda_M = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $c = 1{,}7 \cdot 10^5$, also $\nu = 2{,}6 \cdot 10^{29}$, so ist für $V = 10$ Volt und $T = 300^0$ abs. $\Gamma = 3 \cdot 10^{-138}$, d. h. praktisch Null. Erst bei Temperaturen gegen 2000^0 abs. würde sich eine, dann mit steigender Temperatur rasch wachsende Ionisierung bemerkbar machen.

Freiburg im Uechtland (Schweiz), 7. November 1916.

(Eingegangen 9. November 1916.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen.

Von M. v. Smoluchowski.

(Schluß.)

3. Berechnung mit Hilfe der Diffusionstheorie.

Jetzt wollen wir aber noch der mathematischen Seite der Untersuchung unser Augenmerk zuwenden. Kann man nicht auch hier in irgendeiner Form die makroskopische Diffusionstheorie anwenden, anstatt auf den mikroskopischen Mechanismus der Brownschen Verschiebungen zurückzugehen? Offenbar erfordert dies nur, daß man die Eigenschaft der die Teilchen adsorbierenden Wand mathematisch ausdrücke, und zwar genügt hierzu die Grenzbedingung, daß die Teilchenkonzentration an der Wand fortwährend gleich Null erhalten werde[1]).

Tatsächlich lassen sich unsere früheren Formeln in einfacher Weise wiederfinden, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche zur Zeit $t = 0$ von $x = 0$ bis $x = \infty$ die gleichförmige Konzentration $u = \nu$ besaß und welche außer der Differentialgleichung für Diffusion:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (40)$$

die Grenzbedingung $u = 0$ für $x = 0$ zu allen Zeiten $t > 0$ erfüllt.

Diese Lösung lautet bekanntlich:

1) Da die „Geschwindigkeit" der Brownschen Bewegung für unendlich kleine Distanzen unendlich groß ist, muß jene Eigenschaft der Wand eine vollständige Entfernung der Teilchen aus einer unendlich dünnen Schicht bewirken.

$$u = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \qquad (41)$$

und daraus folgt für die im Zeitraum $t \cdots t+dt$ an der Wand $x = 0$ ausgeschiedene Substanzmenge:

$$N dt = D \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

also dieselbe Formel (38), wie nach der früheren Rechnungsmethode.

In analoger Weise ließe sich auch unsere frühere Formel (37) wiederfinden, wenn man berücksichtigt, daß

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] \qquad (42)$$

die sogen. Hauptlösung der Diffusionsgleichung unter der Nebenbedingung $u = 0$ für $x = 0$ ist, welche das allmähliche Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz vorstellt, vorausgesetzt, daß die Wand $x = 0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu adsorbieren. Die an die Wand ausgeschiedene Substanzmenge $D \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0}$ ergibt sich dann ganz in Übereinstimmung mit (37).

Also läßt sich auch hier die durchschnittliche Wirkung, welche aus den Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen, vereint mit der adsorbierenden Wirkung der festen Wand, resultiert, nach der Diffusionstheorie berechnen, und zwar indem man die Grenzbedingung einführt, daß die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei. Das scheint ja sehr plausibel zu sein, wenn man sich den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, und wir werden wohl berechtigt sein, dieselbe Berechnungsmethode bei beliebiger Gestalt der Wandfläche anzuwenden.

Daran wollen wir gleich eine gewisse Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns später, bei Entwickelung der Koagulationstheorie nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Teilchen zu berechnen, welche bis zur Zeit t an einer vollkommen adsorbierenden Kugelfläche vom Radius R haften bleiben würden.

Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Diffusionsgleichung mit den Nebenbedingungen:

1. $u = c$ für: $t = 0$ und $r > R$
2. $u = 0$ für: $r = R$ und $t > 0$

zu finden.

Da die Konzentration u offenbar nur vom Radius und von der Zeit abhängt, kann die Lösung mittels bekannter Methoden bewerkstelligt werden, indem die Differentialgleichung die Form annimmt:

$$\frac{\partial (ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2} \qquad (43)$$

somit auf Grund der Analogie mit der linearen Wärmeleitung in der Form

$$u = c \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dz \right]. \qquad (44)$$

gelöst werden kann; es läßt sich ganz einfach a posteriori die Tatsache verifizieren, daß hierdurch die Differentialgleichung (43), wie auch die Grenzbedingungen erfüllt werden.

Daraus folgt für die Menge der sich in der Zeit $t \cdots t+dt$ durch Diffusion an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz:

$$J dt = 4\pi D R^2 \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_R dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt \qquad (45)$$

und für die Menge, welche von Anfang bis zur Zeit t abgeschieden wurde:

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]. \qquad (46)$$

Diese Formeln sind einerseits für die Fälle gewöhnlicher, sagen wir „klassischer" Diffusion verwendbar, wie beispielsweise Ausscheidung von übersättigtem Wasserdampf an kugelförmigen Kondensationskernen, andererseits für Beispiele, wo es sich um das Absetzen von Kolloidteilchen aus einer anfangs homogenen Lösung an einer adsorbierenden Kugelfläche handelt, und zwar geben sie im letzteren Falle die durchschnittliche Anzahl der betreffenden Teilchen an, um welche die wirkliche Anzahl in zufälliger Weise herumschwanken wird.

4. Reflektierende Wand.

Kehren wir nun wieder zur Frage nach der experimentellen Meßbarkeit der Diffusion an grob dispersen Kolloiden zurück.

Da ist nun außer Brillouins Arbeit eine sehr schöne Untersuchung Westgrens[1] zu nennen, in welcher wiederum von festen Wänden, aber nicht von adsorbierenden, sondern von reflektierenden Gebrauch gemacht wird. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer

1) A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 63, 1914.

kolloiden Lösung, deren Teilchen im allgemeinen, solange die elektrische Doppelschicht wirksam ist, keine Tendenz haben, an den Wänden zu kleben. Die mathematische Theorie derartiger Fälle ist ganz analog dem vorhergehenden Falle; wir können wiederum die Diffusionstheorie zur Berechnung der Verteilung benützen, nur müssen wir die Grenzbedingung einführen, daß die reflektierende Wand keine Substanz durchläßt; also muß für dieselbe gelten: $\frac{\partial u}{\partial N} = 0$.

Nehmen wir beispielsweise an, die Ebene $x = 0$ wirke als reflektierende Wand, so läßt sich die Verteilung zur Zeit t auf Grund des bekannten Reflexionsprinzips durch Superposition von symmetrisch zur Wand gelegenen Quellen konstruieren; war die Anfangsverteilung durch eine Funktion $u = \varphi(x)$ gegeben, so resultiert daraus nach Analogie mit (3):

$$u = \int_0^\infty \varphi(x_0)[W(x_0, x) + W(-x_0, x)]dx_0. \quad (47)$$

Westgrens Anordnung erfordert aber keine derartigen Rechnungen. Er konzentrierte die Teilchen sämtlich an der Ebene $x = 0$ (und zwar dadurch, daß die betreffende mikroskopische Kammer in passender Weise auf einer Zentrifuge befestigt und eine Zeitlang der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde) und beobachtete dann das allmähliche Wegdiffundieren derselben. Da für die Teilchen in diesem Falle offenbar die verdoppelte gewöhnliche Brownsche Bewegungsformel gelten muß:

$$W(x)dx = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx,$$

so läßt sich der Diffusionskoeffizient D aus den zur Zeit t in zwei Abständen x_1, x_2 gemessenen Teilchenzahlen ν_1, ν_2 berechnen:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t(\log \nu_1 - \log \nu_2)}.$$

So ergaben sich für verschiedene Gold- und Selensole Werte des Diffusionskoeffizienten von 3,6 bis $5{,}8 \cdot 10^{-8}$, und durch gleichzeitige Bestimmung der Teilchendurchmesser (65—133 $\mu\mu$) mittels der Stokesschen Formel oder mit Hilfe der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichts wurde nachgewiesen, daß die Formel (34) sich mit diesen Werten in bester Übereinstimmung befand.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint diese Methode ganz einwandfrei und sie bietet auch den Vorteil, daß sie im Prinzip auf jede Art von Systemen mit sedimentierenden Teilchen anwendbar ist, welchem nur der Nachteil einer etwas größeren experimentellen Komplikation — im Vergleich mit Brillouins Methode — gegenübersteht.

5. Modifikation der Brownschen Bewegung durch äußere Kräfte, insbesondere Schwerkraft.

Außer dem Verhalten der adsorbierenden oder reflektierenden Wände ist noch ein weiterer Faktor für die Praxis von großer Wichtigkeit: der Einfluß der Schwerkraft, und diesen wollen wir nun näher betrachten. Die Sache ist sehr einfach, wenn es sich nur um die Aufgabe handelt, die stationäre Gleichgewichtsverteilung eines Kolloids über dem (reflektierenden) Gefäßboden zu finden. Wie seinerzeit Einstein und ich bemerkt haben, muß das sog. Sedimentations-Gleichgewicht dem Exponentialgesetz der Aerostatik[1]) Genüge leisten, was später durch die schönen Versuche Perrins und dessen Mitarbeiter bestätigt und zur Ausarbeitung einer sehr präzisen Bestimmungsmethode der Loschmidtschen Zahl benutzt wurde; es muß nämlich gelten:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{N}{HT}\frac{4\pi}{3}a^3 g(\varrho - \varrho_0)x} \quad (48)$$

(wo a den Teilchenradius, $(\varrho - \varrho_0)$ den Dichteunterschied der Teilchensubstanz gegenüber der Flüssigkeit bedeutet.)

Will man aber die ganze Erscheinung gründlich verstehen, so muß man die mikroskopische Analyse des Vorgangs ausführen, d. h. man muß untersuchen, in welcher Weise die Bewegungen der einzelnen Teilchen infolge der Schwerkraft und der Gegenwart des Gefäßbodens modifiziert werden, was eine wesentlich schwierigere Aufgabe[2]) ist.

Würde nur die konstante Schwerkraft ins Spiel kommen, ohne daß eine Begrenzung des Raumes zu berücksichtigen wäre, so würde die Lösung einfach daraus folgen, daß die Schwerkraft eine konstante, fortschreitende Bewegung (mit der Geschwindigkeit c) hervorruft, welche sich über die Brownsche Bewegung (1) superponiert:

$$W(x, x_0, t)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x - x_0 - ct)^2}{4Dt}} dx, \quad (49)$$

so daß an Stelle der Ausgangsabszisse x_0 die Größe $x_0 - ct$ auftritt.

1) Dabei ist aber der Auftrieb seitens des umgebenden Mediums (von der Dichte ϱ_0) zu berücksichtigen, welcher im Falle der Aerostatik nur eine unbedeutende — der Benützung des Van der Waalsschen $(v - b)$ anstatt v entsprechende — Korrektur liefern würde. A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 376, 1906; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906; J. Perrin, loc. cit. S. 557; außerdem C. R. **158**, 1168, 1914; P. Ilijn, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 366, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. **9**, Nr. 5 (1913); R. Costantin, C. R. **158**, 1171, 1341, 1914.

2) Vgl. M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **48**. 1103. 1915.

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist in diesem Falle:

$$(x-x_0)^2 = 2Dt + (ct)^2$$

und man sieht, daß für genügend kurze Zeiten das zweite Glied im Verhältnis zum ersten verschwindet. Da die Verschiebungs-Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung anfangs unendlich groß ist, versteht man auch unmittelbar, ohne Rechnung, daß die Bewegung anfangs rein „Brownisch" erfolgt, und daß sich erst im Laufe der Zeit die allmähliche Verschiebung infolge der Schwerkraft bemerkbar macht.

Infolgedessen kommen wir zu der physikalisch evidenten Schlußfolgerung, daß auch im Falle variabler Kräfte für genügend kurze Zeiten das Superpositions-Prinzip gelten muß, und dies ermöglicht uns die Verallgemeinerung der Theorie der Diffusion für den Fall, daß die betreffenden Teilchen von irgendwelchen Kräften beeinflußt werden.

Haben wir es mit Teilchen zu tun, welche unter Einfluß einer Kraft $f(x)$ die durchschnittliche Geschwindigkeit $\beta f(x)$ erlangen, so resultiert die Teilchenmenge, welche durch die Flächeneinheit eines Querschnittes x hindurchströmt, aus Superposition jener konstanten Wanderung und der Diffusionsströmung; sie beträgt also:

$$-D\frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$$

und daraus erhält man die Differentialgleichung für u:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}[uf(x)]. \qquad (50)$$

Dieselbe definiert die Verteilung einer diffundierenden Substanz, welche unter Einfluß einer äußeren Kraft $f(x)$ steht. Andererseits können wir sie im Sinne des Äquivalenzprinzipes auf ein einzelnes Kolloidteilchen beziehen und dadurch die relative Häufigkeit u der verschiedenen Lagen desselben bestimmen, d. h. wir erhalten die betreffende Verallgemeinerung der Brownschen Bewegungsformel.

Eine Probe können wir sofort ausführen, da ich für einen Spezialfall, d. i. unter Annahme einer das Teilchen in die Ruhelage zurücktreibenden elastischen Kraft die betreffende Wahrscheinlichkeitsfunktion auf direktem synthetischen Wege ermittelt hatte[1]). Es ist dies jenes Beispiel, welches ich in dem Göttinger Vortrag vor drei Jahren besprochen hatte:

$$W(x,x_0,t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1-e^{-2\gamma t})}}\, e^{-\frac{\gamma(x-x_0e^{-\gamma t})^2}{2D(1-e^{-2\gamma t})}}. \qquad (51)$$

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913, p. 418; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. S. 106.

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Rechnung leicht, daß diese Funktion die Differentialgleichung (50) unter der Annahme:

$$\beta f(x) = -\gamma x$$

erfüllt.

Ebenso würde auch für andere Kraftgesetze $f(x)$ jene Differentialgleichung das beste Mittel zur Auffindung der betreffenden molekularen Bewegungsformel darstellen, jedenfalls ein weit einfacheres, als der früher von mir angewendete synthetische Weg, welcher in komplizierteren Fällen offenbar ungangbar ist.

6. Übergang zur Sedimentationsverteilung, Widerspruch mit üblichem Entropiebegriff.

Kehren wir nun zu unserer speziellen Aufgabe zurück, so haben wir das Glied $-\beta f(x)$ durch die konstante, der Schwerkraft entsprechende Fallgeschwindigkeit c zu ersetzen:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c\frac{\partial W}{\partial x}, \qquad (52)$$

während die Wirkung des Gefäßbodens $x = 0$ offenbar darin besteht, die Substanzströmung in jenem Querschnitt gleich Null zu machen:

$$D\frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \quad \text{für } x = 0.$$

Man kann nun diese Aufgabe mittels einer einfachen Transformation auf eine mathematisch einfachere reduzieren, wenn man bemerkt, daß die Annahme:

$$W = Ue^{-\frac{c}{2D}(x-x_0)-\frac{c^2t}{4D}} \qquad (53)$$

die obige Gleichung (52) erfüllt, falls die Funktion U so gewählt wird, daß

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

ist.

Den Grenzbedingungen für $x = 0$:

a) $W = 0$ b) $\frac{\partial W}{\partial x} = 0$ c) $\frac{\partial W}{\partial x} + hW = 0$

entsprechen hierbei die Bedingungen:

a) $U = 0$ b) $U - \frac{2D}{c}\frac{\partial U}{\partial x} = 0$

c) $\left(h - \frac{c}{2D}\right)U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$

Auf diese Weise wird also die Aufgabe auf die anderweitig bekannten Lösungen der Wärmeleitungsgleichung reduziert, und man erhält so die unserem Falle angepaßte Hauptlösung:

$$W(x,x_0,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}+e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right]$$
$$e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D}-\frac{c^2t}{4D}}+\frac{c}{D\sqrt{\pi}}e^{-\frac{cx}{D}}\int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty}e^{-z^2}dz. \qquad (54)$$

Es stellt dieses $W(x,x_0,t)dx$ somit die Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Teilchen, welches zu Anfang der Zeit sich im Punkte x_0 befand, zur Zeit t sich im Gebiete $x\cdots x+dx$ aufhalte. Die Formel ist weit komplizierter, als die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung, aber man kann ihre Bedeutung an der Hand der graphischen Darstellung (Fig. 2) erkennen, welche die Kurven W für ein gegebenes x_0 (und zwar relativ große Entfernung vom Gefäßboden) und für verschiedene t-Werte versinnlicht.

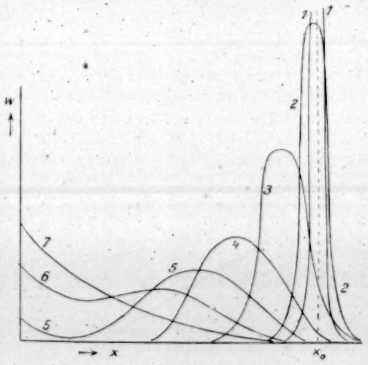

Fig. 2.

Stellen wir uns vor, daß eine größere Anzahl Teilchen zur Zeit Null vom Punkte x_0 ausgeht, so ist deren Bewegung im ersten Moment (1, 2) identisch mit der gewöhnlichen Brownschen Bewegung. Mit der Zeit (3, 4, 5) macht sich die Wirkung der Schwerkraft in der mit konstanter Geschwindigkeit c fortschreitenden Verschiebung des Punktes der maximalen Dichte fühlbar, indem sich der Teilchen-Schwarm gleichzeitig infolge der diffusiven Bewegungen seitlich immer mehr ausbreitet. Gelangt er in genügende Nähe des festen Gefäßbodens, so macht sich eine Rückstauung (5, 6) an demselben bemerkbar, welche immer zunimmt, bis schließlich im Laufe langer Zeiten die dem Sedimentations-Gleichgewicht entsprechende exponentielle Verteilung:

$$W(x,x_0,t)=\frac{c}{D}e^{-\frac{cx}{D}} \qquad (55)$$

erreicht wird. Das scheint mir eben das Interessanteste an diesem Beispiel, daß es diese drei verschiedenen Stadien der Bewegung als Grenzfälle einer Formel (54) umfaßt.

Die Sedimentations-Verteilung (55) muß natürlich mit der schon erwähnten aerostatischen Verteilungsformel (48) identisch sein, und da die Fallgeschwindigkeit $c=\frac{2}{9}\frac{a^2(\varrho-\varrho_0)g}{\mu}$ beträgt, so resultiert aus der Vergleichung der Exponenten die bekannte, schon mehrmals erwähnte Formel (34) für den Koeffizienten der Brownschen Bewegung:

$$D=\frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}.$$

Diese Methode der Ableitung bietet gegenüber mancher anderen den Vorteil, daß man nicht die Gültigkeit der Stokesschen Widerstandsformel für die Brownschen Zickzackbewegungen vorauszusetzen braucht, sondern sich auf die, z. B. von Perrin experimentell nachgewiesene Tatsache stützen kann, daß dieselbe für die Fallbewegung gültig ist[1]).

Im übrigen illustriert dieses Beispiel besonders klar die Unzulänglichkeit des üblichen Entropiebegriffes bei Anwendung auf derartige Erscheinungen. Für ein schweres Teilchen ist natürlich der Gefäßboden die Lage, welche sich durch maximale Entropie des aus dem Teilchen und dem umgebenden Medium bestehenden Systems auszeichnet, und der Thermodynamiker würde erwarten, daß diese Lage von dem durch dissipative Reibungskräfte beeinflußten Teilchen schließlich aufgesucht würde.

In Wirklichkeit zeichnet sich zwar die niedrigste Lage für lange Zeiträume tatsächlich (gemäß 55) durch maximale Wahrscheinlichkeit aus; wegen der einseitigen Begrenzung entspricht dieselbe jedoch durchaus nicht dem durchschnittlichen Aufenthaltsort des Teilchens. Als durchschnittlicher Wert der innerhalb langer Zeiten von dem Teilchen eingenommenen Abstände vom Gefäßboden resultiert aus jener Gleichung die Größe:

$$\bar{x}=\frac{c}{D}\int_0^{\infty}x\,e^{-\frac{cx}{D}}dx=\frac{D}{c}, \qquad (56)$$

welche man vielleicht kurz: „Dicke der Sedimentationsschicht" nennen könnte.

Selbst wenn ein Teilchen auf irgendeine Weise zum Gefäßboden gebracht und dort los-

1) Am einfachsten folgt jene Berechnung schon daraus, daß die Formel (48), unter Einführung jenes c-Wertes, der Gleichung $D\frac{\partial v}{\partial x}+vc=0$ genügen muß. Vgl. Einsteins Ableitung.

gelassen wird, steigt es im allgemeinen, entgegen der Schwere, eine Strecke von selbst empor, und zwar gemäß der aus (54) für $x_0 = 0$ folgenden Formel:

$$W(x,0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz \qquad (57)$$

deren Werte für wachsende Zeiten t durch die Kurven 1, 2, 3, 4 der Fig. 3 versinnlicht werden:

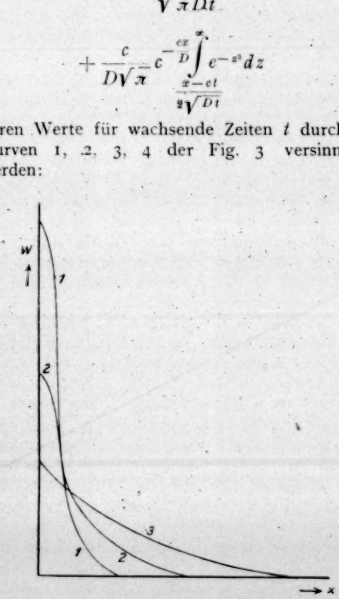

Fig. 3.

Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen von selbst, also im Widerspruch mit dem II. Hauptsatze, auf Kosten der Umgebungswärme leistet, beträgt also[1])

$$A = \frac{4}{3} a^3 \pi (\varrho - \varrho_0) g \bar{x} = \frac{HT}{N}.$$

Somit nimmt die Entropie durchschnittlich um den Wert $\frac{H}{N}$, im Vergleich mit der Maximalentropie, ab:

$$\bar{S} = S_m - \frac{H}{N}. \qquad (58)$$

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, daß der durchschnittliche Entropiewert im stationären Gleichgewichtszustand geringer sein muß als der Maximalwert, und zwar eben darum, weil der Durchschnitt auch weniger wahrscheinliche Zustände umfaßt, welche eine geringere Entropie als der Maximalwert besitzen.

In jedem Punkte, mit Ausnahme der untersten Lage am Boden, ist ein momentanes Fallen des Teilchens wahrscheinlicher als ein Steigen; aber für längere Zeiträume wird in der untersten Schicht $\left(\text{unter } \frac{D}{c}\right)$ infolge der Reflexionen am Boden eine Steigung wahrscheinlicher gemacht, während bei größeren Anfangsabständen umgekehrt „fast immer" eine Senkung eintritt. Die Tendenz zur Abnahme der Entropie im Bereich der Sedimentationsschicht x kompensiert sich mit der Tendenz zum Wachsen in größerem Abstande, so daß im Laufe langer Zeiten durchschnittliche Stationarität resultiert. Natürlich wird es im Laufe der Zeit auch vorkommen, daß das Teilchen von selbst beliebig hoch emporsteigt, also die Entropie beliebig abnimmt[1]). Wir könnten auch leicht die Wiederkehrzeit für irgendeine Anfangslage in dem früher eingeführten Sinne berechnen, wenn wir mit Rücksicht darauf, daß wir es hier mit einem kontinuierlich variabeln Parameter x zu tun haben, gewisse naheliegende Modifikationen einführen. Doch wollen wir von der Ausführung der Rechnungen absehen, da wir die Art der Resultate, die enormen Größenunterschiede der Wiederkehrzeiten, nach Analogie mit dem früher Gesagten vorhersehen können, und diesbezügliche quantitative Experimente nicht vorliegen.

7. Vorschläge betreffs experimenteller Anwendung.

Nebenbei bemerkt, wären messende Versuche über die den traditionellen thermodynamischen Anschauungen so widerstrebende Erscheinung der Fig. 3 ganz leicht anzustellen: man braucht nur die Kolloidteilchen nach Westgrens Methode mittels Zentrifugierens gegen die eine Wand einer Küvette zu treiben und dann die Verbreitung der Teilchen zu studieren, sobald die Küvette so aufgestellt ist, daß jene Wand zu unterst liegt.

1) Trotzdem ist ein (automatisches) Perpetuum mobile unmöglich. Vgl. M. v. Smoluchowski, diese Zeitschr. 13, 1069, 1912; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. S. 117 ff.; Bull. Acad. Cracovie 1915 p. 164.

1) So steht die Sache, falls man an der üblichen (Boltzmannschen) Auffassung der Entropie als einer für den augenblicklichen Zustand des individuellen Systems charakteristischen Größe festhält. Auch der Durchschnittswert für eine Schar analoger Systeme, welche von makroskopisch äquivalenten Anfangszuständen x_0 ausgehen, würde eine Zu- oder Abnahme, entsprechend den beiden Fällen der Fig. 2 und 3 aufweisen. Dagegen wären Durchschnittswerte für kanonische Scharen (entsprechend der Gibbsschen Auffassung der Entropie) überhaupt zeitlich unveränderlich.

In anderer Weise sind derartige Erscheinungen häufig verwirklicht worden: bei Versuchen über reversible Kolloide, nach Art des kolloiden Schwefels, bei welchen geringe Elektrolytzusätze oder Temperaturänderungen eine Koagulation bewirken, während die entgegengesetzte Operation das Koagulum in Einzelteilchen auflöst, welche der Schwere entgegen aufsteigen, d. h. „in Lösung" gehen.

Bekanntlich hat Perrin auf die Untersuchung des Sedimentationsgleichgewichts (48) seine genaueste Methode zur Bestimmung der Zahl N gegründet, welche nur die Ausführung zweier relativ einfacher Messungen erfordert: 1. Ermittelung der Höhe x, in welcher eine Abnahme der Zahl der Kolloidteilchen auf $\frac{1}{e}$ erfolgt. 2. Ermittelung des Teilchenradius. Merkwürdig bleibt bei diesen, mit großem experimentellen Geschick ausgeführten Untersuchungen immerhin eine gewisse Divergenz des Schlußresultats $N = 68{,}2 \cdot 10^{22}$, gegenüber dem aus den Millikanschen Messungen folgenden Werte $N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$, welch letzterer auch durch andere Erscheinungen (Strahlung, Radioaktivität) gestützt wird.

Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte ich auf eine Hauptschwierigkeit der Perrinschen Methode hinweisen, die Herstellung einer vollkommen gleichkörnigen Suspension. Auf inhomogene Lösungen ist die Verteilungsformel (48) nicht ohne weiteres anwendbar, und obwohl Perrin auf die Fraktionierung seiner Gummigutt-Lösungen größte Sorgfalt verwendet hat, ist es doch schwer, diesbezügliche Einwände vollständig zu entkräften.

Darum möchte ich eine Modifikation dieser Versuche vorschlagen[1]), welche diese Schwierigkeiten vollständig vermeidet, d. i. die systematische Beobachtung eines einzelnen Teilchens. Würde man die sukzessiven Entfernungen desselben vom Gefäßboden in äquidistanten Zeitintervallen (während langer Zeitstrecken) bestimmen, so würde dieses statistische Material genau der Verteilung einer sedimentierten und zwar gleichkörnigen Suspension entsprechen; andererseits ließe sich an demselben Teilchen, mit Hilfe von (54) oder auch mit Hilfe eigener Versuche mit größeren x_0, die Fallgeschwindigkeit c ermitteln, so daß man von jeder Unsicherheit in bezug auf Homogenität der Lösung frei wäre. Gleichzeitig wäre auch eine weitere, unumgänglich nötige Bedingung erfüllt: falls nur ein einziges Teilchen vorhanden ist, hätte man es sicher mit einer verdünnten Lösung zu tun. Eine solche Messungsmethode würde in gewissem Sinne einen analogen Fortschritt bedeuten, wie die Ehrenhaft-Millikanschen Versuche über Elektronenladung gegenüber den J. J. Thomsonschen.

1) Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

8. Einfluß innerer Kräfte in konzentrierten Lösungen.

Der soeben erwähnte Umstand erfordert noch eine nähere Erwägung mit Rücksicht auf die vorher besprochene Äquivalenz der uns interessierenden Gruppe von Phänomenen. Wie früher betont wurde, gelten alle unsere Überlegungen nur für verdünnte Lösungen, d. i. falls die Teilchen durchschnittlich so weit voneinander entfernt sind, daß sie gegenseitig keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben und sich unabhängig voneinander bewegen oder, wie wir auch sagen können, falls ihr osmotischer Druck dem Boyle-Van t'-Hoffschen Gesetz Genüge leistet. In konzentrierten Lösungen müssen aber Abweichungen von diesem Verhalten auftreten, und zwar schon wegen des Eigenvolums der Teilchen, aber außerdem auch falls dieselben gewisse Anziehungs- oder Abstoßungs-Sphären besitzen.

Und zwar müssen derartige Abweichungen bei allen jenen, ursächlich miteinander verbundenen Vorgängen in gleicher Art auftreten. Kommen nur Abstoßungskräfte oder das Eigenvolum der Teilchen zur Geltung, so wird die osmotische Kompressibilität der konzentrierten Lösung im Vergleich mit dem Boyleschen Gesetz verringert sein, wie das ja der bekannte Virialsatz der Gastheorie näher nachweist.

Gleichzeitig muß, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe[1]), damit eine Verringerung der Konzentrationsschwankungen parallel gehen, im Sinne der Gleichung:

$$\delta^2 = \left(\frac{n - \nu}{\nu}\right)^2 = \frac{1}{\nu}\frac{\beta}{\beta_0}, \qquad (59)$$

1) Auf optischem Gebiete geben sich diese Schwankungen als Tyndallsches Phänomen (Kritische Opaleszenz von Gasen und binären Flüssigkeitsgemischen, sowie blaue Farbe des Himmels) zu erkennen: M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1907, S. 1057; Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908; Phil. Mag. **23**, 165, 1912; Bull. Acad. Cracovie 1911, S. 493 (bezüglich der anhangsweise mitgeteilten Überlegungen habe ich meine Meinung geändert); A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910; H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Comm. Leyden **104**, 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. **36**, 848, 1911; L. Ornstein u. F. Zernike, Amsterd. Proc. **17**, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation Groningen 1914; R. Fürth, Wien. Ber. **124**, 577, 1915; H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig 1916 p. 42; C. W. Oseen, diese Zeitschr. **17**, 233, 341, 1916.

wo β die wirkliche, β_0 die Boylesche Kompressibilität bedeutet.

Endlich müssen Abweichungen vom Exponentialgesetz bei dem Sedimentations-Gleichgewicht auftreten, welche sich ganz leicht aus der hydrostatischen Grundformel berechnen lassen, und zwar werden dieselben offenbar darauf hinwirken, diese Verteilung gleichmäßiger zu machen, als es sonst der Fall wäre.

Die Gesetze des osmotischen Druckes lassen sich daher in kolloiden Lösungen ebensowohl nach zwei Methoden erforschen, welche beide statistischer Natur sind: mittels Beobachtung der Größe der Konzentrationsschwankungen oder auf Grund der Sedimentationsverteilung im Schwerefeld. Erstere bietet jedoch den erheblichen Vorteil, daß sie auf jede kolloide Lösung mit sichtbaren Teilchen anwendbar ist, während letztere nur für gleichkörnige Hydrosole gute Resultate geben kann.

Anfangs schien es, als ob die Erfahrung dem widersprechen würde, indem Svedberg u. Inouye sowie Westgren mittels der Schwankungsmethode an einer ganzen Menge verschiedener kolloider Lösungen sehr bedeutende Abweichungen vom Boyleschen Gesetz konstatierten, während Westgren das exponentielle Gesetz bei der Sedimentation ganz gut bestätigt fand. So betrug z. B. in einem Goldsol (Radius $a = 91\,\mu\mu$) bereits bei einer Volum-Konzentration von nur $5 \cdot 10^{-6}$ der Wert $\frac{\beta}{\beta_0} = 0{,}677$; in einer Gummiguttlösung ($a = 200\,\mu\mu$) war $\frac{\beta}{\beta_0} = 0{,}405$ für eine Volum-Konzentration $3{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Andererseits hat aber Costatin in Perrins Laboratorium bei Gummiguttlösungen ($a = 30\,\mu\mu$) nach beiden Methoden bis zu weit größeren Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der idealen Kompressibilität konstatiert und hat erst bei Volum-Konzentrationen von über $^1/_{100}$ eine merkliche Verminderung des β erhalten, welche die Existenz einer Abstoßungssphäre um die Gummiguttteilchen erweist, und zwar müßte letztere eine solche Wirkung ausüben, als ob der Teilchenradius 1,7 mal größer wäre als in Wirklichkeit.

Durch die von Westgren unlängst hier in Göttingen ausgeführte Arbeit ist dieser Widerspruch endgültig aufgeklärt worden, in dem derselbe nachwies, daß die nach Svedbergscher Methode mit Hilfe des Spaltultramikroskops ausgeführten Teilchenzählungen bei hell leuchtenden Teilchen eine subjektive Fehlerquelle enthalten[1]), welche bei größerer Konzentration sehr stark ins Gewicht fällt und jene Abweichungen vorgetäuscht hatte, während die Zählungen, welche Westgren an einem zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparat ausführte, noch für eine Goldsuspension ($a = 110\,\mu\mu$) von einer Konz. $= 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ vollkommen normale Kompressibilität ergaben. Nach Analogie mit Costantins Resultaten zu schließen, wären Anomalien tatsächlich erst bei etwa 50 mal größeren Konzentrationen zu erwarten, welche sich in reinen Goldhydrosolen überhaupt kaum herstellen lassen dürften.

Das bisher Besprochene bezog sich auf die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, welche natürlicherweise vor allem die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Schwankungsgröße beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun um die Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brownschen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber außerdem muß in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine Vermehrung des Reibungskoeffizienten.

Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse bei der Diffusion übersehen und ließe sich die Abhängigkeit des Koeffizienten D von der Konzentration voraus berechnen, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird:

$$p = A\varphi(1 + \alpha\varphi) \quad \text{und} \quad \mu = \mu_0(1 + \beta\varphi),$$

wo p den osmotischen Druck und φ die Volumenkonzentration bedeutet, so muß für den Diffusionsstrom gelten:

$$D\frac{\partial\varphi}{\partial x} \sim \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}, \tag{60}$$

somit im Vergleich mit dem Wert D_0 bei unendlicher Verdünnung:

$$D = D_0\frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} + D_0[1 + (2\alpha - \beta)\varphi].$$

Parallel damit müssen natürlich auch Abänderungen in den Formeln für Brownsche Bewegung und für die Konzentrationsschwankungs-Geschwindigkeit Platz greifen, nach dem dies die mit der Diffusion äquivalenten mikroskopischen Vorgänge sind.

Es ist das noch ein weites Forschungsgebiet, von dessen Bearbeitung man für die Kolloidlehre die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da die Theorie hier einen relativ einfachen und direkten Weg zur Erkenntnis der Art und Größe

1) Undeutliche Definition des beleuchteten Volums infolge seitlicher Zerstreuung des Lichtes. Ob dies auch für die von Lorenz u. Eitel an Tabakrauch gefundenen Abweichungen gilt, ist wohl erst durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Literaturnachweise, siehe S. 561 sowie die Zusammenstellung bei Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **10**, 467, 1913.

der zwischen den Kolloidteilchen wirkenden Kräfte eröffnet hat. Von der näheren Erforschung des Mechanismus dieser Kräfte, sowie den verschiedenen Umständen, welche deren Auftreten beeinflussen, hängt ja unter anderem auch ein vollständiges Verständnis der Koagulationserscheinungen ab, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden.

III. Theorie der Koagulation.

[Vor diesem Vortrag hielt Prof. R. Zsigmondy einen Experimentalvortrag über Koagulation von Kolloiden, mit besonderer Berücksichtigung des kolloiden Goldes. Dabei wurden an schönen hochroten Goldlösungen unter anderem folgende Erscheinungen demonstriert: die Farbänderung rot-violett, welche als makroskopisches Kennzeichen der Koagulation dient, die koagulierende Wirkung von Elektrolytzusätzen, deren Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet, die Wirkungslosigkeit geringerer Zusätze desselben Stoffes, die Wirkungslosigkeit von Nichtelektrolyten, die Verlangsamung des Koagulationsvorganges bei Verdünnung der Goldlösung. Hierauf folgte der folgende Vortrag.]

1. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Angeregt durch Herrn Prof. R. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimentaluntersuchungen über Koagulation von Goldlösungen und den dabei auftretenden theoretischen Problemen brieflich Mitteilung gemacht hatte, habe ich eine mathematische Theorie der Koagulationskinetik ausgearbeitet, welche eine spezielle Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Theorie der Brownschen Bewegung bildet, und diese möchte ich Ihnen heute in einem ganz kurzen Abriß vorlegen[1]).

Von vornherein seien jedoch zwei einschränkende Bemerkungen vorausgeschickt:

1. Meine Theorie beansprucht nicht, als vollständige Aufklärung der inneren Ursachen der Koagulation, d. h. der hierbei in Wirkung tretenden elektrischen oder kapillaren Kräfte, der Natur der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Kolloidteilchen usw., zu gelten. Es ist eine sozusagen formale Theorie, aufgebaut auf einer mir von Prof. Zsigmondy vorgeschlagenen Annahme betreffs des Mechanismus der Koagulation, wonach sich jene Kräfte durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzen lassen, derart, daß die Brownsche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung ihrer Mittelpunkte größer ist als R, daß jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunktsentfernung auf R herabsinkt.

2. Eben infolge dieser Annahme bezieht sich diese Theorie eigentlich direkt nur auf einen Grenzfall der Koagulations-Kinetik, d. i. die rasche irrversible Koagulation, wie sie bei größeren Elektrolytkonzentrationen zustandekommt. Ich glaube, daß man sie mittels gewisser Modifikationen teilweise auch auf die langsame Koagulation ausdehnen kann, welche durch geringen, die elektrolytische Doppelschicht nicht vollständig entladenden Elektrolytzusatz hervorgerufen wird. Aber die Erscheinungen des reversibeln Koagulationsgleichgewichts, welche z. B. Sven Odén an Schwefelhydrosolen studiert hat, gehen über den Geltungsbereich dieser Theorie vorläufig noch hinaus. Sie bildet also selbstverständlich nicht eine allseitige Aufklärung des ganzen Problems, sondern nur einen ersten Schritt auf diesem seitens theoretischer Begründung noch vollständig unbebauten Gebiete.

Vor allem lassen sich schon daraus gewisse Schlüsse ziehen, daß die Koagulation in unserer Theorie auf die Brownsche Molekularbewegung und auf die Existenz einer Wirkungssphäre R zurückgeführt wird, denn als Variable, von welchen der Koagulationsverlauf abhängt, kommen somit nur folgende drei in Betracht: der Radius R, die Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 und die Diffusionskonstante D, deren Dimensionen gegeben werden durch das Schema:

$$D \sim \frac{l^2}{t};\ n_0 \sim \frac{1}{l^3};\ R \sim l.$$

Da also die Dimension der Zeit nur in D vorkommt, der Koagulationsverlauf aber von dem Maßstab der Zeit unabhängig sein muß, so folgt, daß derselbe notwendigerweise von dem Produkt Dt abhängen muß, d. h. die Zeit, welche zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades verstreichen muß, wird „caeteris paribus“ umgekehrt proportional sein mit D.

Da nun weiter wohl anzunehmen ist, daß der Radius R bei kolloidem Gold und ähnlichen Hydrosolen nur wenig mit der Temperatur veränderlich sein dürfte, wird der Einfluß einer Temperaturänderung nur in D zum Vorschein kommen, also wird die Koagulationsgeschwindigkeit proportional mit D wachsen, d. h. infolge der bekannten Formel (34) für D, annähernd umgekehrt proportional der Viskosität μ. Dies scheint auch, einer freundlichen Mitteilung von Prof. Zsigmondy zufolge, tatsächlich der Fall zu sein.

[1]) Eine ausführlichere Darstellung wird in der Zeitschr. f. phys. Chem. veröffentlicht werden.

2. Berechnung der Wirkung eines Adsorptionskerns.

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnung über. Es fragt sich: Sind n_0 Teilchen zur Zeit $t = 0$ in der Volumeinheit vorhanden, wie groß wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzahl n_1 derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin mit keiner Wirkungssphäre R in Berührung gekommen sind? Diese werden nämlich die noch zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilchen sein. Greifen wir, anstatt den Teilchenschwarm zu betrachten, ein einzelnes Teilchen heraus, so wird die Wahrscheinlichkeit $W_1(t)$, daß dasselbe bis zur Zeit t von keinem zweiten berührt worden sei, dem gesuchten Prozentsatz der dann noch frei gebliebenen Einzelteilchen entsprechen:

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t).$$

Die Berechnung von $W_1(t)$ wäre verhältnismäßig einfach, wenn das hervorgehobene Teilchen einen unbeweglichen Adsorptionskern bilden würde, so daß nur die Zusammenstöße der übrigen mit dem gerade hervorgehobenen in Betracht kämen, ohne daß aber bei einem Zusammenstoß zweier der nicht hervorgehobenen untereinander eine Verbindung einträte.

Dann könnten wir uns nämlich auf den in der vorigen Vorlesung besprochenen Äquivalenzsatz berufen, demzufolge die durchschnittliche Anzahl der innerhalb eines Zeitraums $t \cdots t + dt$ zum ersten Male an eine gewisse Fläche stoßenden Teilchen sich nach der gewöhnlichen makroskopischen Diffusionstheorie berechnen läßt, indem man die Verteilung innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums berechnet, welches ursprünglich überall gleiche Konzentration besitzt, in welchem aber, vom Zeitpunkt $t = 0$ angefangen, auf der betreffenden Fläche die Konzentration Null aufrecht erhalten wird. Für den hier in Frage kommenden Fall, wo es sich um eine adsorbierende Kugelfläche (vom Radius R) handelt, haben wir daselbst S. 586 die Rechnung durchgeführt und haben für die im Zeitraum dt ausgeschiedene Substanzmenge erhalten:

$$J dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt \qquad (61)$$

und für die von Anfang an abgeschiedene Menge:

$$M = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}}\right]. \qquad (62)$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir schon an dieser Stelle eine Annäherung einführen, indem wir das zweite Glied der rechten Seite, welches die $\sqrt{t}$ enthält, als unwesentlich weglassen. Das heißt, daß wir den Koagulationsverlauf in einem solchen Stadium studieren, wo die Zeit t groß ist gegenüber dem Werte $\frac{R^2}{D}$. Das Anfangsstadium, welches durch diese Bedingung ausgeschlossen wird, beläuft sich beispielsweise in Zsigmondys Versuchen auf nur 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden. Im übrigen könnte man die Rechnung auch ohne jene Vernachlässigung weiterführen, und würde kompliziertere, aber praktisch gleichwertige Formeln erhalten.

Ersetzt man die Konzentration c durch die pro Volumeinheit entfallende Teilchenzahl ν_0, so ergibt sich die Anzahl der pro Zeiteinheit an dem hervorgehobenen Adsorptionskern anklebenden Teilchen: $4\pi R D \nu_0$, und die Zeit

$$T = \frac{1}{4\pi R D \nu_0} = \frac{1}{\beta}, \qquad (63)$$

welche wir weiterhin „Koagulationszeit" nennen wollen, würde dem Zeitpunkt entsprechen, wo durchschnittlich gerade ein Teilchen an dem hervorgehobenen haften bleibt.

3. Vervollständigte Berechnung der Koagulation.

Nun ist aber unsere Rechnung in zweifacher Hinsicht zu verbessern:

1. Das hervorgehobene Teilchen führt an und für sich eine ähnliche Brownsche Bewegung aus wie die übrigen, es kommt also für die Koagulation die relative Bewegung in Betracht. Diesbezüglich läßt sich nun leicht nachweisen, daß die Relativverschiebung zweier sich unabhängig voneinander bewegender Teilchen ebenso erfolgt, wie die gewöhnliche Brownsche Bewegungsformel (1) angibt, nur mit dem Unterschied, daß der Diffusionskoeffizient D gleich der Summe der Koeffizienten der beiden Teilchen zu setzen ist. Allgemein gilt also für die Relativbewegung:

$$D_{ab} = D_a + D_b. \qquad (64)$$

2. Unsere Formeln (61), (62) entsprechen dem Falle, wo die Zahl ν_0 der Teilchen in größerer Entfernung unverändert bleibt. In Wirklichkeit kleben sie aber nicht nur an dem hervorgehobenen sondern auch untereinander an. Von der Anzahl $4\pi D R \nu_0$ sind also jene wegzustreichen, welche schon vor der Zeit t koaguliert sind, somit ist die Zahl ν_0 durch die Zahl ν_1 der zur Zeit t noch existierenden Einzelteilchen zu ersetzen. Ebenso kommen als Adsorptionskerne, wenn es sich um die Vereinigung von einfachen zu Doppel-Teilchen handelt, nicht sämtliche ν_0 sondern nur die noch freien Teilchen ν_1 in Betracht.

Somit erfolgt die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$\frac{dv_1}{dt} = -4\pi R D_{11}\, v_1^2 , \qquad (65)$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und durch Integration liefern würde:

$$v_1 = \frac{v_0}{1+4\pi R D_{11} v_0 t} = \frac{v_0}{1+8\pi D R v_0 t} . \qquad (66)$$

Dazu ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen usw. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht so leicht genau berechnen läßt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl der $m$fachen Teilchen mit v_m, so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi}\frac{dv_1}{dt} &= -D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 \\
&\quad - D_{13}R_{13}v_1v_3 - \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{dv_2}{dt} &= \frac{1}{2}D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 \\
&\quad - D_{22}R_{22}v_2^2 - D_{23}R_{23}v_2v_3 - \dots \\
\frac{1}{4\pi}\frac{dv_3}{dt} &= D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 \\
&\quad - D_{23}R_{23}v_2v_3 - D_{33}R_{33}v_3^2 - \dots \\
&\quad \dots\dots\dots \text{ usw.}
\end{aligned} \qquad (67)$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional ihrem Radius, also wie wir mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsresultate annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R, und man hätte allgemein:

$$D_{ik}R_{ik} = (D_i + D_k)\frac{R_i + R_k}{2} = \frac{DR}{2}(R_i + R_k)$$

$$\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k}\right) = \frac{DR}{2}\frac{(R_i+R_k)^2}{R_iR_k} .$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also:

$$D_{ik}R_{ik} = 2DR \qquad (68)$$

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in dem Anfangsstadium der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Machen wir diese Annahme, so läßt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integrieren. Man erhält nämlich für die Gesamtzahl der Teilchen

$$\sum v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1+\beta t} , \qquad (69)$$

wo zur Abkürzung $4\pi DRv_0 = \beta$ gesetzt ist, ferner werden die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen usw. Teilchen:

$$\begin{aligned}
v_1 &= \frac{v_0}{[1+\beta t]^2} , \\
v_2 &= \frac{v_0\beta t}{[1+\beta t]^3} , \\
v_3 &= \frac{v_0(\beta t)^2}{[1+\beta t]^4} \quad \text{usw.}
\end{aligned} \qquad (70)$$

Offenbar hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der früher definierten „Koagulationszeit"

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DRv_0}$$

ab, welche gemäß unserer jetzigen, verbesserten Formel dem Moment entspricht, wo die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Einzelteilchen auf $^1/_4$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der $m$fachen Teilchen $\frac{v_0}{2^{m+1}}$ beträgt.

Ein anschauliches Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung (Fig. 4),

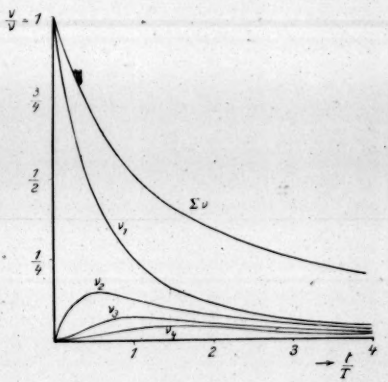

Fig. 4.

aus der man sieht, wie die Kurven v_2, v_3, ... v_m, von Null ansteigend, in immer späteren Momenten $\left(\text{nämlich zur Zeit } t_{max} = \frac{m-1}{2}T\right)$ Maximalwerte erreichen; wie von vornherein zu erwarten war, nimmt das Verhältnis der mehrfachen zu den einfachen Teilchen mit wachsender Zeit fortwährend zu, indem hierfür gilt:

$$\frac{v_2 + v_3 + \dots}{v_1} = \beta t .$$

4. Vergleich mit Versuchen von Prof. R. Zsigmondy.

Das einzige experimentelle Material, dessen Bedeutung keinerlei Zweifel unterliegt und das als direkte Kontrolle der obigen Theorie dienen kann, sind bisher die von Prof. R. Zsigmondy ausgeführten Zählungen[1]), welche an sehr gleichkörnigen Goldlösungen angestellt waren und sich nur auf die Einzelteilchen bezogen, welche durch ihre Färbung und ihren geringeren Glanz von mehrfachen Teilchen deutlich zu unterscheiden waren. Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy angegebene Versuchsreihen angeführt, nebst den aus der Formel (70$_1$) berechneten β-Werten und den aus dem Mittelwert zurückerrechneten Teilchenzahlen ν_1 (in relativem Maß ausgedrückt).

Kurve D: $n_0 = 0{,}80 \cdot 10^{10}$; $\gamma = 13{,}4 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,93		1,93
2	1,42	(0,083)	1,71
10	1,17	0,0286	1,14
20	0,75	0,0302	0,76
30	0,52	0,0309	0,53

Mittel $\beta = 0{,}0299$; $\frac{R}{r} = 1{,}40$.

Versuch E: $\nu_0 = 0{,}552 \cdot 10^{10}$; $\gamma = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Mittel: $\beta = 0{,}0456$; $\frac{R}{r} = 3{,}12$.

Versuch F: $\nu_0 = 0{,}27 \cdot 10^{10}$; $\gamma = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

Mittel: $\beta = 0{,}0188$; $\frac{R}{r} = 2{,}63$.

1) Dieselben werden von Prof. Zsigmondy als vorläufige Resultate angesehen; einen eingehenderen Bericht über diese Untersuchung wird derselbe an anderem Orte veröffentlichen.

Daß die Werte für 2—5 Sekunden stärker abweichen[1]), kann wohl nicht wundernehmen. Die Vernachlässigung des $\sqrt{t}$-Gliedes im Anfangsstadium ist dafür nicht verantwortlich, wie eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66) (70$_1$) nahe übereinstimmende Werte geben, aber zweifellos müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Die Anwendung der langwierigen Zählmethode zur Kontrolle so rasch verlaufender Prozesse hat Zsigmondy überhaupt nur durch einen Kunstgriff ermöglicht, indem er in den angegebenen Momenten die Lösung mit einem die weitere Koagulation verhindernden Schutzkolloid versetzte, doch dürfte dasselbe wohl nicht momentan in Wirkung treten.

Im allgemeinen kann man die Übereinstimmung in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten gewiß als genügend betrachten. Eine weitere Kontrolle der Berechtigung unserer theoretischen Annahmen bildet die Berechnung des Verhältnisses des Wirkungsradius R zum Teilchenradius a, auf Grund der aus (34) und (63) folgenden Formel:

$$\frac{R}{a} = \frac{3\beta\mu}{2\nu_0} \frac{N}{HT}. \qquad (71)$$

Das allgemeine Ergebnis, daß die Wirkungssphäre von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist, erscheint durchaus plausibel und rechtfertigt a posteriori die von uns angewendete Rechnungsmethode. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haften bleiben, so müßte $R = 2a$ sein, somit würde sich die Wechselwirkung zweier Teilchen gemäß E und F erst bei großer Annäherung bemerklich machen. Daß $R < 2a$ sei, wie die Reihe D folgern läßt, ist allerdings theoretisch nicht zulässig. Doch würde, wie wir später noch näher ausführen werden, ein solches Resultat bei einer unvollständigen Entladung der elektrischen Doppelschicht infolge zu geringen Elektrolytzusatzes zum Vorschein kommen, und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß in jener Versuchsreihe eine die Koagulation in ähnlicher Weise verlangsamende zufällige Verunreinigung im Spiel war.

Jedenfalls scheint die Schlußfolgerung sicher zu sein, daß sich Zsigmondys Messungen mit der hier entwickelten Diffusionstheorie der Koagulation in angenäherte Übereinstimmung bringen lassen, wenn man die Existenz von

1) Die eingeklammerten Zahlen, von denen man annehmen darf, daß sie durch Versuchsfehler beeinflußt sind, wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Anziehungssphären von der Größenordnung des Teilchendurchmessers annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns bisher betreffs des Mechanismus der Koagulation befanden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat zu sein.

5. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es liegt die Frage nahe, ob der Mechanismus der Koagulation nicht mit jenem der chemischen Kinetik verwandt ist, und ob unsere Theorie nicht vielleicht einen Weg zu einem kinetischen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse eröffnet. Darüber wird uns ein charakteristisches Zahlenbeispiel am besten orientieren: Nehmen wir den kleinsten theoretisch möglichen Wert des Wirkungsradius $R = 2a$, so ergibt die Formel (71) die von der Art der Teilchen unabhängige Beziehung

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{4}\frac{N}{HT}\frac{\mu}{v_0},$$

und es zeigt sich, daß $v_0 = \frac{1}{3}\cdot 10^{-12}\,N$, also daß die Konzentration nur $\frac{1}{3}\,10^{-9}$ Norm. betragen kann, wenn die Koagulationszeit eine Sekunde sein soll. Konzentrationen, wie sie bei chemischen Reaktionsversuchen meist angewendet werden, würden also einen sozusagen momentanen Reaktionsverlauf bedingen; die Größenordnung der chemischen Reaktionszeit ist eine millionen- bis billionenmal größere.

Das ist leicht zu verstehen: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, daß zwei Moleküle zusammentreffen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammenstoßen. Von allen Zusammenstößen ist im allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirklich wirksam — und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der „raschen" Koagulation zu liegen, welche im obigen behandelt wurde. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen Kinetik kommt dagegen in erster Linie die Hemmung in Betracht, welche die Reaktion beim Zusammenstoß der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluß bei der chemischen Kinetik weist auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiß auch Übergangsstadien geben, im Sinne der später noch zu besprechenden Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, doch tritt jedenfalls bei der chemischen Kinetik ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend hinzu.

Damit hängt wohl auch ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zusammen, daß nämlich chemische Reaktionen von den Gesetzen der Wertigkeit beherrscht werden, während bei Koagulation eine unbegrenzte Agglomeration stattfindet. Letztere läßt sich, wie wir sahen, durch kugelige Anziehungsbereiche erklären, während schon Boltzmann sich seinerzeit bei seiner Theorie des Dissoziationsgleichgewichts genötigt sah, die Möglichkeit sphärischer Wirkungsgebiete zu verlassen und die Existenz gewisser „empfindlicher Bezirke" auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da sonst die Tatsache unerklärlich wäre, daß z. B. O_2, H_2, N_2-Moleküle als Doppelatome bestehen, ohne daß dreifache, vierfache Atome auftreten[1]).

6. Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Ähnlichkeitsgesetze.

Schließlich möchte ich noch kurz bemerken, daß unsere Theorie geeignet erscheint, auch die Erscheinungen der „langsamen" Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytzusatz eintreten, wenigstens in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke die von vornherein plausible Annahme einzuführen, daß in diesem Falle — d. h. bei unvollständiger elektrischer Teilchenentladung — nur ein gewisser Bruchteil ε der Zusammenstöße verschiedener Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie groß dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als daß er in hohem Grade von der Doppelschicht-Ladung abhängt; es wird sich aber zeigen, daß wir ihn „a posteriori" aus den empirischen Resultaten bestimmen können.

Unter dieser Annahme würden offenbar genau dieselben Formeln (69, 70) auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, daß überall das Glied βt durch $\varepsilon\beta t$ zu ersetzen ist. Es folgt also ohne weiteres der wichtige Satz, daß die bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyten erhaltenen Koagulationskurven ähnlich sein müssen, in dem Sinne, daß sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmaßstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte (εv_0).

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven durch die Untersuchungen von H. Paine an $Cu(OH)_2$-Solen und teilweise auch jene von H. Freundlich u. N. Ishizaka an $Al(OH)_3$-Solen empirisch konstatiert worden[2]).

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 213. Sonst hat Boltzmanns Theorie, welche sich nur auf den Zustand statistischen Gleichgewichts bezieht, nichts gemeinsam mit den hier behandelten Erscheinungen der irrversibeln Koagulation.

2) H. Paine, Kolloidchem. Beih. **4**, 24, 1912; Kol-

Insbesondere hat Paine nachgewiesen, daß die Koagulationszeit, in Übereinstimmung mit unseren Formeln, umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist und daß sie umgekehrt proportional der 5. oder 6. Potenz der Elektrolytkonzentration variierte, was wir einer entsprechenden Änderung des Wirksamkeitskoeffizienten ε zuzuschreiben haben.

Letzteres kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Zusätzen, in dem oben besprochenen Bereich der „raschen" Koagulation, die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration unabhängig wird. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung einige Zahlen, welche mir R. Zsigmondy gütigst mitgeteilt hat, wonach zur Erreichung eines bestimmten, an dem Farbumschlag Rot-Rotviolett kenntlichen Koagulationsgrades einer Goldlösung bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c (Millimol $NaCl$ pro Liter) die nachstehenden Zeiten T (Sekunden) erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	>150	12	7,2	7	7	6	6,5	7,5	7[1]

Ein dem Anfang dieser Messungsreihe angepaßtes Potenzgesetz müßte natürlich bei höheren Konzentrationen vollständig versagen.

Auch Freundlichs und Ishizakas Messungen bestätigten, wie gesagt, das Ähnlichkeitsprinzip, und zwar in bezug auf die Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz, sonst sind sie aber zu einer quantitativen Kontrolle unserer Formeln nicht geeignet, da sie sich (wie auch Paines Messungen) nicht auf die Teilchenzahlen selbst, sondern auf andere Größen bezogen, wie Zähigkeit oder in anderen Untersuchungen gewisse Adsorptionserscheinungen, welche komplizierte und einstweilen unbekannte Funktionen der Zahl und Größe der Teilchen (bzw. deren Aggregate) sind.

Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchenzahl und -größe gewisse, ziemlich plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt gekennzeichnete Gestalt der Koagulationskurven Freundlichs ohne weiteres erklären, doch kommen da zu viel hypothetische Elemente ins Spiel, als daß man von einer zahlenmäßigen Kontrolle reden könnte und deshalb will ich auf diese Rechnungen hier nicht weiter eingehen.

loid-Zeitschr. **11**, 145, 1912; N. Ishizaka, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 97, 1913; H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll.-Zeitsch. **12**, 230, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 398, 1913. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen in der kürzlich erschienenen Arbeit von J. Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 63, 1916.

1) Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50—500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Auch scheint es mir nicht rationell, aus derartigen Messungen die Differentialgleichung der Koagulationskinetik ableiten zu wollen, wie es Freundlich versucht, solange man nicht weiß, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Für erstere, nicht aber für den gemessenen Gesamteffekt, ist eine einfache Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Dagegen sind derartige Messungen wohl geeignet, auf Grund des Ähnlichkeitsprinzips hochinteressante Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten[1]) ε von der Art und Konzentration des Elektrolyten zu geben.

7. Theorie der Versuche Paines.

Bei Paines Versuchen läßt sich die mathematische Analyse noch weiter treiben, und die Sache scheint mir so interessant, daß ich sie noch kurz darstellen möchte. Paine bestimmte nämlich die Menge des koagulierten Niederschlages, welcher sich aus seinen Lösungen nach gewisser Zeitdauer der Elektrolyteinwirkung absetzte, sobald die Lösung erhitzt oder aber eine Zeitlang umgerührt wurde. Die Wirkung der Erhitzung mag auf einem uns nicht bekannten Temperatureinfluß beruhen, aber die Wirkung des Umrührens läßt sich leicht begreifen.

Denken wir uns nämlich die Flüssigkeit in scherende, lamellare Bewegung versetzt, so müssen die Teilchen, auch falls sie gar keine Brownsche Bewegung ausführen würden, mitunter mit ihrer Wirkungssphäre ineinandergreifen und aneinander kleben bleiben. Die Größenordnung dieses Faktors erkennen wir schätzungsweise, wenn wir uns den Mittelpunkt eines Teilchens, samt seiner Wirkungssphäre R, als feststehend vorstellen und berechnen, wieviel fremde Teilchenmittelpunkte im Falle lamellarer Strömung längs der $z = 0$ Ebene in der Zeiteinheit diese Kugel R durchstoßen würden.

Da die Geschwindigkeit im Abstande z gleich ist $z\frac{\partial u}{\partial z}$, wird der gesuchte Ausdruck für den Querschnitt der Kugel R:

$$2\nu\frac{\partial u}{\partial z}\int\int z\,dy\,dz = \frac{4\nu}{3}R^3\frac{\partial u}{\partial z}. \qquad (72)$$

Der relative Einfluß des Strömungsfaktors ist gegeben durch das Verhältnis dieses Ausdrucks zu der infolge der normalen Brownschen Bewegungen sich anlagernden Menge $8\pi\nu DR$, welches beträgt:

$$\frac{1}{6\pi}\frac{\partial u}{\partial z}\frac{R^3}{D} = \frac{N}{HT}\mu a R^2\frac{\partial u}{\partial z}. \qquad (73)$$

1) Allerdings könnte auch R von der Elektrolytkonzentration abhängen. Formell ist das aber mit einer Änderung des ε gleichwertig.

Die koagulierende Wirkung des Umrührens wächst also ganz außerordentlich mit der Teilchengröße; wird $R = 2a$ angenommen, so würde z. B. bei einem Teilchenradius $a = 10\,\mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ nur eine Vermehrung der Koagulationsgeschwindigkeit um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dieselbe bei einem Teilchenradius $a = 1\,\mu$ dadurch auf das Doppelte des Normalwertes gesteigert würde. Kurz gesagt: energisches Umrühren bewirkt rasche Koagulation der mikroskopischen Teilchen, läßt aber Submikronen und Amikronen unbeeinflußt.

Somit könnte man annehmen, daß in Paines Versuchen alle Teilchen abgeschieden wurden, welche aus mehr als k-Primärteilchen bestanden (wo k eine große Zahl ist), während der Rest, bestehend aus

$$L = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 \ldots (k-1)\nu_{k-1}$$

Primärteilchen, in Lösung blieb. Werden hierin unsere Formeln (70) eingesetzt, so ergibt sich für die nicht koagulierte Menge, bei Benutzung der Abkürzung $\varepsilon\beta t = \alpha$, der Ausdruck:

$$L = 1 + \frac{(k+\alpha)^{k-1}}{(1+\alpha)^k},$$

welcher für große k gleichwertig ist mit:

$$L = 1 + \left[1 + \frac{1}{x}\right] e^{-\frac{1}{x}} \qquad (74)$$

wo x zur Abkürzung für die zur Zeit proportionale Größe

$$x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$$

eingeführt ist.

Zeichnen wir uns diese Koagulationskurve auf, so überzeugen wir uns, daß sie tatsächlich ganz überraschend ähnlich mit den von Paine erhaltenen empirischen Kurven verläuft. Insbesondere muß eine gewisse Zeit, die „Inkubationszeit", verstreichen, bevor sich die Teilchen soweit vergrößern, daß überhaupt ein merklicher Niederschlag erhalten wird, dann tritt bei dem Werte $x = \frac{1}{3}$, $L = 0{,}801$ ein Wendepunkt auf, und von da an verläuft die Kurve konvex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitachse anzuschmiegen. Der Unterschied besteht nur darin, daß der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulationskurve hier etwas allmählicher erfolgt als in Paines Kurven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermeidet.

Wenn man diese wenigen bisher zu Gebote stehenden Kontrollversuche überblickt, gewinnt man wohl den Eindruck, daß die in Rede stehende Verallgemeinerung unserer, den Koagulationsmechanismus auf Brownsche Bewegungen zurückführenden Theorie dem Wesen der Sache entspricht, und man kann wohl hoffen, daß dieselbe sich als Wegweiser bei weitergehenden Untersuchungen auf diesem bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete nützlich erweisen dürfte.

(Eingegangen 13. September 1916.)

BESPRECHUNGEN.

A. Ångström, A study of the radiation of the atmosphere based upon observations of the nocturnal radiation during expeditions to Algeria and to California. gr. 8°. VI u. 159 S., m. 42 Abbildungen im Text. Washington, Smithsonian Institution 1915, Smithsonian Miscellaneous Collections Bd. 65, No 3.

Im Zusammenhang mit den Forschungen der Smithsonian Institution hat Ångström zwei Reisen unternommen, im Sommer 1912 nach Bassour in Algier und im Sommer 1913 nach Kalifornien, um die Strahlung der Erdatmosphäre zu untersuchen. Als effektive Strahlung eines — an einer bestimmten Stelle der Atmosphäre befindlichen — schwarzen Körpers definiert er den Überschuß der von seiner Oberfläche ausgehenden Gesamtstrahlung über die von außen in ihn eindringende Strahlung. Sieht er also von der auf jeden Fall äußerst geringfügigen „siderischen" Strahlung ab, so gibt ihm die Differenz aus der Strahlung des schwarzen Körpers und der gemessenen Effektivstrahlung unmittelbar die Strahlung der Atmosphäre an dieser Stelle. Um die Fehler zu vermeiden, die durch Wärmeleitung und Konvektion entstehen können, bedient er sich einer Nullmethode, mißt bei konstanter Temperatur. Sein schwarzer Körper ist ein mit Platinruß geschwärzter Manganinstreifen, dem die durch Ausstrahlung entzogene Wärmemenge durch einen gemessenen elektrischen Strom stets wieder zugeführt wird. Die Messungen führen ihn zu dem Schluß, daß die Temperaturstrahlung der Atmosphäre wesentlich von deren Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt wird und in exponentieller Form mit diesem zunimmt. Bei konstanter Feuchtigkeit folgt sie nahezu dem Gesetz von Stefan und Boltzmann für die Strahlung schwarzer Körper. Aus den als bekannt angenommenen Beziehungen zwischen Höhe über dem Meeresspiegel, Temperatur, Feuchtigkeit leitet der Verfasser einen Zusammenhang ab zwischen Strahlung und Höhe, wonach jene zwischen 3000 und 4000 m ein Maximum besitzen muß. Die Messungen, die in verschiedenen Höhen eines kalifornischen Berggeländes gleichzeitig angestellt wurden, bestätigen diese Aussage. In den höheren Luftschichten beträgt bei Trockenheit die Strahlung nur noch etwa 50 Proz. derjenigen des schwarzen Körpers. Sie wird hier wesentlich mitbestimmt durch den Gehalt an Kohlensäure und Ozon. Schließlich wird noch der Einfluß von nebligem und von mehr oder minder stark bewölktem Himmel untersucht und ferner durch einige bei Tage ausgeführte Messungen festgestellt, daß zerstreutes Himmelslicht die für die nächtliche Strahlung gültigen Gesetze nicht zu verändern scheint. Was endlich die von großen Wasserflächen ausgehende Strahlung anlangt, so scheint sie bei verschiedenen Temperaturen, also auch unter verschiedenen Breitengraden konstant zu sein.

Im Anhang werden noch Messungen von hauptsächlich meteorologischem Inhalt aufgeführt, die von Ångström und den Mitgliedern des Instituts unternommen worden sind. Als wichtigstes Resultat wird hieraus ein Wert für die Solarkonstante abgeleitet; er beträgt $1{,}931 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\text{min}}$.

Der Verfasser bietet uns, wie er selbst sagt, kein abgeschlossenes Ganzes dar in dem Sinne, daß er nur vollständig aufgeklärte und sicher gestellte Gesetze anführt. So weist er z. B. darauf hin, daß die Messungen bei Tage noch durchaus einer Vervollkommnung und Verfeinerung bedürfen. Ferner besitzt Ozon gerade im Gebiete der hauptsächlich in Betracht kommenden Wärmestrahlung eine starke Absorption, und da die Luft im Winter viel reicher an Ozon zu sein pflegt als im Sommer, so nimmt er an, daß er eine viel geringere Effektivstrahlung seines schwarzen Körpers finden würde, wenn er seine Messungen nicht im Sommer, sondern im Winter angestellt hätte. Aber auch so bietet das Buch viel des Wissens- und Beachtenswerten in meteorologisch-klimatologischer Hinsicht. Dem Physiker aber vor allen Dingen bringt es einen nicht unwichtigen Beitrag zur Strahlungstheorie, so namentlich eine wertvolle Ergänzung zu den Untersuchungen der Rubensschen Schule auf dem Gebiete der langwelligen Strahlung.

V. Pieck.

W. Hort, Die Differentialgleichungen des Ingenieurs. Darstellung der für die Ingenieurwissenschaften wichtigsten gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen sowie der zu ihrer Lösung dienenden genauen und angenäherten Verfahren einschließlich der mechanischen und graphischen Hilfsmittel. 8°. IX u. 540 S. mit 255 Fig. Berlin, Julius Springer. 1914. Geb. in Leinw. M. 14.—

Die für die Anwendungen des Ingenieurs grundlegenden Abschnitte der Theorie gewöhnlicher und namentlich partieller Differentialgleichungen werden bislang in der dem Unterricht an den Technischen Hochschulen gewidmeten Literatur zum Teil nicht genügend berücksichtigt. Die eigentliche Fachliteratur bietet anderseits nicht selten zu viel, oder in einer für die Zwecke eines Anregung und Belehrung suchenden Ingenieurs ungeeigneten Auswahl und setzt meist ein beträchtliches Maß von Vorkenntnissen voraus.

Der Verfasser unternimmt es, von den elementaren Begriffen ausgehend, die wichtigsten in den technischen Theorien vorkommenden gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen an Hand einer großen Zahl von Beispielen systematisch zu behandeln.

Das Werk gliedert sich in zwei Teile. In dem ersten Kapitel des ersten Teiles werden unter ausgiebiger Verwendung geometrischer Darstellungen der Begriff des Integrals und des Differentialquotienten eingeführt und eine Reihe von Hauptergebnissen der Differential- und Integralrechnung, sowie mechanische Integrationsverfahren besprochen. In den drei folgenden Kapiteln werden gewöhnliche Differentialgleichungen erster, zweiter und höherer Ordnung, sowie simultane Differentialgleichungen behandelt. Außer den üblichen Integrationsmethoden in geschlossener Form kommt hier die Integration linearer Differentialgleichungen durch unendliche Reihen in der Umgebung einer regulären singulären Stelle, auch wenn mit Logarithmen behaftete Glieder auftreten, zur Sprache. Ein Konvergenzbeweis wird nicht gegeben, würde wohl auch nicht im Programm des Werkes liegen. In dem dritten Kapitel ist eine Darstellung der Rungeschen Methoden zur angenäherten Integration hervorzuheben. Das fünfte Kapitel bringt der Vollständigkeit halber einige Bemerkungen über Differenzengleichungen. Der zweite Teil beschäftigt sich in der Hauptsache mit ausgewählten Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über partielle Differentialquotienten und partielle Differentialgleichungen wird zunächst im zweiten Kapitel eine Auswahl der in der Physik und der Technik vorkommenden Differentialgleichungen besprochen (schwingende Saite, Schiffsschwingungen, Schwingungen einer Membran, Wärmeleitung usw.). Das dritte Kapitel gibt eine Behandlung der Potentialtheorie, die drei folgenden Kapitel — der Gleichungen der Elastizitätstheorie, Hydro- und Elektrodynamik. Unter anderem finden wir hier das bekannte von Ritz herrührende (vom Verfasser mit Unrecht als das Ritz-Lorenzsche bezeichnete) Verfahren, die Lorenzsche Turbinentheorie und Ausgleichsvorgänge auf gestreckten Leitungen kurz besprochen.

Das Werk des Herrn Hort dürfte dem mathematisch veranlagten Ingenieur manche Anregung bieten und ihn zum vertieften Studium veranlassen. Bei der Fülle des Stoffes hat der Verfasser wohl nicht beabsichtigt, mit völliger mathematischen Strenge vorzugehen. Einzelne dahin gehende Versuche sind nicht immer glücklich ausgefallen (so werden z. B. algebraische Funktionen als diejenigen erklärt, die durch Ausführung einer endlichen Anzahl der vier elementaren Rechenoperationen, sowie Wurzelziehungen gewonnen werden). Doch wird hierdurch der vorhin gekennzeichnete spezifische Wert des Werkes nicht berührt.

L. Lichtenstein.

Angebote.

Physiker oder Physikerin

für unser physikalisches Laboratorium **gesucht.** Angebote mit Lebenslauf, Gehaltsansprüchen, womöglich Lichtbild, an

Siemens & Halske A.-G., Glühlampenwerk
Charlottenburg, Helmholtzstr. 48.

Laborantin oder Technikerin

mit Erfahrung in elektrischen Messungen **für physikalisches Laboratorium** zum möglichst baldigem Eintritt gesucht. Angebote mit Lebenslauf, Bildungsgang, Zeugnissen, Leumundszeugnis und Gehaltsansprüchen sind unter Bezugnahme auf **B. Nr. 10907 V. K. U.** einzureichen an die

Kaiserliche Inspektion des Torpedowesens, Kiel.

Das **Militärversuchsamt (Berlin — Postamt Plötzensee)** sucht zum möglichst baldigen Diensteintritt

1 Laboratoriumsingenieur od. techn. Physiker,
1 Hütteningenieur.

Verlangt wird abgeschlossene Hochschulbildung (Diplom-Examen bzw. Dr. phil.) und für den Hütteningenieur Kenntnisse in der Metallographie. In Betracht kommen nur **nicht** kriegsverwendungsfähige Herren.

Die Einstellung geschieht unter Beleihung auf Widerruf mit der Stelle eines oberen Militärbeamten mit Offiziersrang.

Für die Schriftleitung verantwortlich Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.